



LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

HIMIE MODERNE

PAR

M. AD. WURTZ

MEMBRE DE L'INSTITUT

DOYEN ET PROFESSEUR DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE, ETC., ETC.

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE

AVEC 132 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

M DCCC LXXV

se trouve une hypothèse célèbre, celle des atomes, hypothèse conçue dans l'antiquité, renouvelée dans les temps modernes et à laquelle les découvertes qui ont constitué la chimie à la fin du dernier siècle, ont donné, au commencement du nôtre, une expression nouvelle et une forme précise. Elle s'applique avec un égal bonheur à l'explication des phénomènes chimiques tels qu'ils nous apparaissent aujourd'hui, et à l'interprétation des faits concernant les états physiques de la matière et les changements que lui font éprouver les agents impondérables. La théorie des atomes sert donc de lien entre la chimie et la physique, les deux sciences qui s'occupent de la constitution de la matière. Elle a été exposée dans cet ouvrage sous une forme élémentaire et constitue en quelque sorte le fil conducteur qui guide le lecteur à travers la variété de tous les phénomènes chimiques et l'apparente complication de quelques-uns. Elle n'est qu'une hypothèse, mais elle offre un caractère de simplicité et de généralité qui lui assurent la vraisemblance et par conséquent l'autorité, et qui en ont fait un instrument des plus efficaces pour la découverte des vérités scientifiques et pour l'amélioration des méthodes d'enseignement. Une expérience déjà longue nous a prouvé la solidité des méthodes et des programmes ainsi modifiés, et tous ceux qui voudront les appliquer avec connaissance de cause et sans parti pris partageront bientôt, nous en avons la confiance, notre propre conviction.

Dans cette troisième édition, nous avons eu soin d'indiquer un grand nombre de faits dont la science s'est enrichie récemment : on trouvera particulièrement quelques additions

au chapitre qui traite des combinaisons aromatiques, et auquel, tout en restant dans les données élémentaires, on a donné une extension que semblait commander l'importance de ces combinaisons, au double point de vue de la théorie et des applications industrielles.

AD. WURTZ.

Paris, 1er février 1875.

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

INTRODUCTION

Notions générales sur les actions physiques et les actions chimiques. — Corps *simples*, corps composés. — Combinaison. — Différence entre la combinaison et le mélange. — Force chimique ou affinité. — Cohésion. — Circonstances qui favorisent les combinaisons chimiques. — Phénomènes qui les accompagnent. — Décomposition.

Les objets matériels qui nous entourent, nous frappent par leur diversité infinie. Chacun sait distinguer le soufre du charbon, le cristal de roche du silex, le fer du cuivre, l'eau de l'esprit-de-vin, le bois de l'ivoire. Tout le monde sait que ces corps diffèrent, non-seulement par leur forme, leur densité, leur structure, mais encore par leur substance même. Ils diffèrent aussi par les changements qu'ils peuvent éprouver. Approchez-les du feu, ils recevront d'une manière très-diverse l'impression de la chaleur. D'abord, ils s'échaufferont plus ou moins rapidement, et transmettront la chaleur plus ou moins vite à travers leur propre matière. Vous ne pouvez tenir à la main, par une de ses extrémités, un petit barreau de fer dont l'autre extrémité est rougie au feu ; vous le ferez impunément avec un cylindre de charbon de bois placé dans les mêmes conditions. Communiquez de la chaleur à l'eau, elle se résoudra en vapeur ; enlevez-lui de la chaleur, elle se prendra en glace, si le refroidissement est suffisant. Mais si intense que soit ce dernier, l'*esprit-de-vin ne se congèlera* jamais. Roulez une pierre

l'aimant dans la limaille de fer, celle-ci s'attachera en aigrettes qui hérisseront les deux extrémités. La limaille de cuivre, au contraire, sera indifférente à l'action de l'aimant.

Le cristal de roche se laisse traverser par la lumière, le silex est opaque.

Ces deux derniers corps sont inaltérables au feu. On peut les faire rougir dans un brasier ardent, mais lorsque la chaleur sera dissipée, on les retrouvera avec leurs qualités premières. Il n'en sera pas de même avec le charbon ou le soufre. Le corps sera disparu par l'effet de la combustion et ne laisse qu'une petite quantité de cendres. Mais il n'a point été détruit, et sa substance se retrouve tout entière dans un air particulier, produit de la combustion. Comme le charbon, le soufre est combustible, et se convertit, en brûlant, en un gaz dont l'odeur suffocante est connue de tout le monde.

Ce charbon, ce soufre n'éprouvent aucune altération lorsqu'on les expose à l'air humide : il n'en est pas de même du fer. Dans le sein d'une atmosphère humide, ce métal ne tarde pas à éprouver un changement frappant et durable. Sa surface se couvre de rouille et celle-ci n'est plus du fer.

Du bois, des feuilles qui tombent et séjournent sur le sol humide, se consument lentement et disparaissent dans le cours des saisons.

Tous ces changements, tous ces phénomènes se passent journellement sous nos yeux et sont familiers à chacun de nous. En les comparant, on découvre entre eux des différences frappantes. En effet, parmi ces changements qu'éprouvent les corps qui nous entourent, les uns sont passagers et n'affectent point la nature même de ces corps. Ils sont le résultat de forces qui agissent à distance et qui, lorsqu'elles cessent d'agir, laissent le corps dans son état primitif. Le fer est attiré par l'aimant avant que le contact soit établi, et lorsqu'il est soumis à l'action magnétique il attire à son tour le fer doux : sous l'influence de l'aimant, le fer est devenu aimant lui-même ; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'on l'éloigne de l'aimant, et, de plus, ce changement momentané dans ses propriétés ne lui a fait subir aucune altération dans sa nature intime. Tel nous l'avons employé, tel nous le retrouvons après l'expérience.

De même le cristal de roche, lorsqu'il transmet un faisceau de

n'éprouve aucune modification dans sa substance même. la vapeur d'eau la chaleur que vous lui avez commu- ›us retrouverez l'eau liquide avec toutes ses propriétés. à la glace la chaleur qu'elle a perdue en se formant, ıe eau sera régénérée. C'est là le propre des *actions phy-* lles font éprouver aux corps des modifications plus ou rofondes, plus ou moins durables, mais qui n'affectent ır nature intime.

fer qui se rouille éprouve dans ses qualités, dans sa ;, un changement complet et durable. La rouille n'est 'er. Vainement chercherait-on à en isoler ce métal par ns mécaniques, ou à le découvrir en armant l'œil des nts les plus grossissants. Le métal a disparu comme tel : ıvé une transformation complète ; il est devenu un autre ı effet, il a attiré un des éléments de l'air, l'oxygène; il le plus, l'humidité atmosphérique. Ces derniers corps, rent du fer par leur substance, se sont intimement unis al lui-même, et le résultat de cette union, de cette *com-* comme on dit, est un nouveau corps, la rouille ou fer hydraté. Ici l'altération est profonde, le changement ıle : la nature même du corps en est affectée. Voilà ce qui ;e les *actions chimiques.*

ne, lorsque le charbon et le soufre brûlent dans l'air, ils ıt l'oxygène et se combinent avec lui de manière à former ıveaux corps, qu'on nomme acide carbonique et acide .

ıns par des expériences ces phénomènes familiers à tout .

ence. J'ai là un ballon (*fig.* 1) rempli de cet air particu- ›st un des éléments de l'atmosphère et qui est éminem- opre à entretenir la combustion; j'y plonge un mor- charbon allumé par un bout, et aussitôt vous voyez ce resplendir d'une vive lumière. La combinaison est ᴠe, et le charbon se consume rapidement. Mais voici que 'e pâlit, la combustion va cesser, le charbon s'éteint; c'est gène est consommé ou à peu près, et le ballon est rempli ınt d'une autre espèce d'air, qui n'est plus l'oxygène, l renferme *cet oxygène. Il renferme* aussi la matière du *qui a disparu, et ces* deux corps se sont intimement

unis, de manière à former un nouveau corps, qui est l'acide carbonique. Celui-ci n'est plus propre à entretenir la combustion; bien plus, il éteint les corps enflammés. C'est donc un corps doué de propriétés nouvelles; il s'est formé en vertu d'une action chimique.

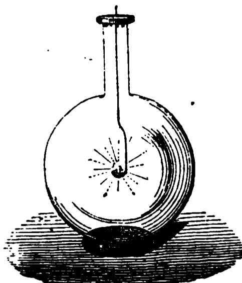


Fig. 1.

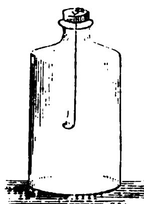


Fig. 2.

Expérience. Voici un autre flacon rempli d'oxygène (*fig* 2), nous y plongeons une coupelle remplie de soufre fondu et enflammé. Voyez cette belle flamme bleue. En brûlant dans l'oxygène avec une si grande énergie, le soufre s'unit intimement à ce gaz, et forme avec lui un nouveau corps qu'on nomme acide sulfureux anhydre. C'est un gaz suffocant qui éteint les corps en combustion. Il rougit et décolore ensuite cette liqueur bleue que je verse dans le flacon et qui est la teinture de tournesol. Ce sont là des propriétés spéciales et qui n'appartiennent point à l'oxygène primitivement contenu dans le flacon. Elles caractérisent le nouveau corps, résultat de la combinaison du soufre avec l'oxygène et formé en vertu d'une action chimique.

Le charbon, le soufre, l'oxygène sont des *corps simples* ou *éléments*. On les qualifie ainsi parce qu'on ne peut retirer de chacun d'eux qu'une seule espèce de matière. Mais lorsque le charbon, en brûlant, s'est uni à l'oxygène, l'acide carbonique qui résulte de cette union renferme deux espèces de matière, le charbon et l'oxygène ; et ces deux éléments y sont unis d'une manière tellement intime que le corps qui les renferme tous deux ne ressemble ni au *charbon ni à l'oxygène* : il est doué de propriétés nouvelles qui ne

rappellent en rien celles des éléments qui le constituent. C'est une nouvelle substance enfin, un *corps composé* formé par la combinaison de la matière du charbon avec la matière de l'oxygène. Voilà encore une action chimique.

Résumant ce qui précède, nous pourrons donner de la chimie la définition suivante : Cette science étudie les actions intimes que les corps exercent les uns sur les autres et qui, en modifiant leur nature, donnent lieu à un changement complet et durable de leurs propriétés.

On peut réduire le fer en limaille très-fine. Qu'on mêle cette limaille avec du soufre réduit lui-même en une poussière ténue, le mélange, s'il est suffisamment intime, n'offrira plus ni la couleur jaune citron du soufre, ni la couleur gris noir du fer très-divisé. Néanmoins on n'a pu réussir à former ainsi une substance homogène. En effet, qu'on l'examine à la loupe, on y reconnaîtra les particules du fer disséminées, mais non confondues avec la poussière du soufre. A l'aide d'un aimant, on pourra les extraire. D'un autre côté, si l'on jette le tout dans l'eau, elles vont se précipiter au fond les premières, tandis que les particules plus légères du soufre demeurent en suspension. Ainsi, après avoir trituré le soufre et la limaille de fer, non-seulement on peut les reconnaître l'un et l'autre dans la masse, mais les séparer de nouveau par des moyens mécaniques. Ici il n'y a pas eu action chimique, il y a eu simple *mélange*. Mais qu'on chauffe ce mélange, on verra d'abord le soufre fondre, puis la masse noircir et entrer elle-même en fusion, si la température est suffisamment élevée. Après le refroidissement, elle est parfaitement homogène, et l'on ne peut y reconnaître ni le fer ni le soufre. Tous deux ont disparu comme tels, et à leur place on trouve une substance douée de propriétés nouvelles, savoir : le sulfure de fer.

Ils ont disparu, mais leur substance ne s'est point perdue. En effet, on peut prouver par l'expérience que le poids du fer sulfuré qui s'est produit est exactement égal à la somme des poids du fer et du soufre. La matière pondérable du fer s'est donc ajoutée à la matière pondérable du soufre et a contracté avec elle une union tellement intime, qu'il en est résulté un nouveau corps dont les particules les plus petites sont parfaitement semblables à elles-mêmes et à la masse tout entière. Cet exemple et mille autres que nous pour-

rions citer sont de nature à prouver que lorsque deux corps se cor binent, il n'y a ni perte ni création de matière. Le résultat de combinaison, c'est-à-dire le corps composé, renferme toute la su stance pondérable, et rien que la substance pondérable des cor composants. C'est là un caractère essentiel de la combinaison cl mique.

On nomme *affinité* la force qui préside aux combinaisons chin ques. Il importe de la distinguer d'une autre force qui est souve en conflit avec elle et qui est la *cohésion*.

Pour réduire en poudre une substance solide telle que la pyrite (fer sulfuré, il est nécessaire de vaincre la résistance que les particul de la masse offrent à leur séparation. Cette résistance est due à ui attraction spéciale qui sollicite et maintient en rapport les particul homogènes du fer sulfuré comme de tous les corps solides. C'est cohésion. Les particules que cette force rive les unes aux autres ı sont point seulement ces parcelles ténues, mais encore visibles à l'α nu ou à la loupe, dont se compose la poussière la plus fine d'un cor solide. Ces parcelles offrent encore une étendue que nous pouvoı mesurer ; elles doivent être considérées comme de petites mass pour ainsi dire indivisibles par les moyens mécaniques dont noı disposons, mais formées en réalité par des particules plus petite Ces dernières particules d'un corps solide qui sont agrégées par cohésion se nomment *molécules*. Elles ne sont pas immédiatemeı en contact les unes avec les autres. Dans une masse parfaitemeı compacte et homogène, telle que la pyrite, les molécules ne se toı chent pas. Elles laissent entre elles des intervalles considérables pa rapport à l'étendue réelle de la molécule. Et ici nous faisons ab traction de la porosité, c'est-à-dire des lacunes accidentelles qui foı ment les pores visibles. Nous parlons des lacunes, des espaces qı séparent les molécules d'un corps solide, homogène et compact Les physiciens ont été conduits de plus à admettre que, même dan un corps solide, ces molécules ne sont pas parfaitement immobile mais qu'elles exécutent des mouvements vibratoires dans les espace qui les séparent, tout en gardant leurs positions relatives.

Chauffons un corps solide : une partie de la chaleur sera employé à en élever la température, une autre partie servira à augmente l'écartement qui existe entre les molécules : le corps va se dilate *en s'échauffant*. Mais les distances entre les molécules augmentan

par l'action de la chaleur et par l'effet de la dilatation, nécessairement les attractions moléculaires iront s'affaiblissant. La cohésion va diminuer. Et si nous continuons à chauffer, elle pourra diminuer au point que les molécules qu'elle maintenait jusqu'alors dans des positions déterminées, pourront glisser, rouler librement les unes autour des autres : le corps solide entrera en fusion ; il est devenu liquide. L'état liquide est produit par la diminution de la cohésion, et caractérisé par une plus grande mobilité des molécules.

Mais si nous continuons à chauffer le corps liquide, la chaleur ajoutée pourra produire à un moment donné, un écartement tel entre les molécules, qu'affranchies désormais de toute attraction mutuelle, elles deviendront complétement indépendantes les unes des autres. C'est ce qui caractérise l'état gazeux.

Nous dirons donc que la cohésion est considérable dans les corps solides, très-peu énergique dans les liquides, nulle dans les gaz, et nous venons de voir que la chaleur, en faisant éprouver à un corps donné des changements d'état, peut diminuer et même abolir cette force physique.

La force chimique ou l'affinité est à la fois plus intime et plus puissante. Elle modifie les molécules elles-mêmes. Elle met en rapport intime des substances hétérogènes, et de ce conflit elle fait sortir de nouvelles molécules. Précisons par les exemples déjà cités, le sens de cette proposition importante.

Nous avons mis en contact le soufre avec le fer, et de leur action réciproque, secondée par la chaleur, est sorti un nouveau corps, le sulfure de fer. Nous savons qu'une masse de soufre, si petite que nous puissions l'obtenir, est formée par un ensemble de molécules agrégées par la cohésion et parfaitement homogènes. Dans chacune d'elles nous ne trouvons qu'une seule espèce de matière. Il en est de même du fer : les molécules de ce métal sont parfaitement homogènes. Le soufre et le fer sont des corps simples.

Considérons maintenant le sulfure de fer qui résulte de leur combinaison. Ce corps est formé de même, dans ses moindres particules, par un ensemble de molécules agrégées par la cohésion, parfaitement semblables à elles-mêmes, mais non pas homogènes, car dans chacune d'elles nous distinguons deux espèces de matières : du soufre et du fer.

On n'admet pas que dans *la molécule* elle-même ces matières

soient confondues, et que la combinaison du soufre avec le fer ait pour effet une pénétration tellement intime des deux corps qu'elle les fasse disparaître l'un et l'autre, pour ne laisser qu'un mélange homogène. On pense, au contraire, que la combinaison résulte de la juxtaposition de deux masses infiniment petites, mais possédant chacune une étendue réelle et un poids constant.

Ces petites masses que nulle force chimique ou physique ne saurait diviser davantage, constituent les *atomes*. Dans chaque molécule de sulfure de fer il existe deux de ces masses, l'une de soufre, l'autre de fer. Cet atome de soufre et cet atome de fer sont rivés l'un à l'autre, mais non confondus par la force chimique. Et lorsque le soufre se combine avec le fer, ce sont les atomes du premier corps qui se précipitent sur ceux du fer, et c'est l'affinité qui les met en mouvement les uns et les autres.

Lorsque ces atomes se séparent de nouveau, on dit que le sulfure de fer se *décompose*. Lorsqu'il attire les atomes d'un autre corps, on dit qu'il se combine avec ce corps.

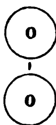
Supposons que le sulfure de fer reste longtemps exposé à l'air humide. Sa surface finira par se couvrir d'efflorescences formées par une matière saline. Il attire, dans ce cas, un des éléments de l'air, l'oxygène, avec lequel il se combine pour former le vitriol vert ou sulfate de fer.

Les molécules d'oxygène, sur lesquelles la cohésion n'a aucune prise, le corps étant gazeux, sont formées chacune de deux atomes, mais ces atomes sont de même nature ; les molécules de sulfure de fer, au contraire, sont formées chacune de deux atomes hétérogènes, un de soufre et un de fer. Ces derniers attirent quatre atomes d'oxygène, qui constituent deux molécules de ce gaz. Et ces atomes d'oxygène se groupent autour de l'atome de soufre et de l'atome de fer, formant avec eux une seule et même molécule plus complexe que la molécule primitive de sulfure de fer, car elle renferme en plus quatre atomes d'oxygène.

1 molécule sulfure de fer. — 1 molécule d'oxygène. — 1 molécule d'oxygène.



fixe

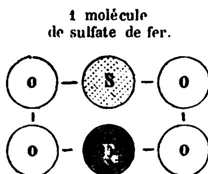


+



Il en résulte :

1 molécule
de sulfate de fer.



On voit donc, par ce qui précède, que les mots molécule e
atome sont loin d'être synonymes. Les molécules chimiques consti
tuent un tout dont les atomes forment les parties, et ces atomes
sont unis par l'affinité. Dans les figures précédentes, cet échang
d'affinités entre les atomes est indiqué par des traits d'union.

On a comparé avec raison ces molécules chimiques à des édifices
les atomes en constituent les matériaux, et l'on conçoit que de tel
édifices moléculaires diffèrent entre eux d'après la nature, le nom
;.ré et l'arrangement des atomes, c'est-à-dire des matériaux qui le
composent.

Un édifice peut être augmenté par l'addition de nouvelles parties
il peut être diminué ou détruit. De même une molécule chimiqu
peut grandir par l'annexion de nouveaux atomes ou s'amoindri
par suite de la séparation de quelques-uns de ceux qu'elle renfer
mait. Dans le premier cas, il y a combinaison, dans le second décom
position.

Considérons de plus près ces phénomènes de combinaison et d
décomposition.

La combinaison entre deux corps résultant de l'action réciproqu
de leurs atomes, et ayant pour effet un changement dans la natur
même des molécules, il est évident qu'elle ne peut s'effectuer qu'
la condition que ces atomes, et par conséquent les molécules qu
les renferment, soient mis en contact intime ou, en termes plu
précis, que les molécules de l'un des corps entrent dans la sphèr
d'action des molécules de l'autre corps. Et cette sphère d'action es
fort limitée, car l'affinité ou l'attraction élective entre les atome
ne s'exerce qu'à des distances infiniment petites.

Il en résulte que l'affinité *est souvent* gênée par la cohésion q
maint*ient en rapport les molécules* d'un corps solide. Ces deux for

sont quelquefois en lutte, et pour que la première l'emporte, il f que l'autre cède. Pour réveiller ou pour stimuler l'affinité entre d corps, il est donc nécessaire de diminuer leur cohésion. A cette c dition, les molécules pourront entrer dans leurs sphères d'act réciproques et les atomes de l'un attirer ceux de l'autre.

On a vu, par une des expériences précédemment citées, que p combiner le fer avec le soufre, il était nécessaire d'élever la tem rature. Or la chaleur, en fondant le soufre, diminue sa cohésion, mobilisant ses molécules, les met en contact plus intime avec ce du fer. Aussitôt l'action chimique commence.

Au lieu de chauffer le soufre et le fer pour déterminer l'action (mique, je puis me contenter d'humecter le mélange avec de l'eau. l'intermédiaire de ce liquide, les particules du soufre et du fe soudent les unes aux autres et se mettent en rapport plus inti A plus forte raison peut-on favoriser l'action chimique entre d corps solides en dissolvant ces derniers dans l'eau et en mêlant (suite les solutions. Dissous, ils ont pris eux-mêmes la forme liqu et ont perdu leur cohésion en grande partie. Les anciens avai compris l'influence de l'état liquide sur les réactions, et disaie en l'exagérant : *Corpora non agunt nisi soluta.*

Si l'état liquide favorise les réactions, il s'en faut cependant q les détermine toujours. Des liquides ou même des gaz, après av été mélangés, ont souvent besoin du secours de la chaleur p réagir les uns sur les autres.

Expérience. Voici dans cette éprouvette (*fig.* 3) deux gaz, l'o gène et l'hydrogène, mélangés l'un à l'autre dans les proporti d'un volume du premier pour deux volumes du second. Bien (le mélange soit parfaitement homogène et très-intime, et que cohésion entre les molécules gazeuses soit nulle, on n'observe en elles aucune action. Mais sitôt que je chauffe le mélange en app chant de l'orifice de l'éprouvette une bougie allumée, la combinai s'effectue avec énergie. Une explosion se fait entendre : les deux se sont unis pour former de l'eau. Dans cette circonstance la chale a déterminé la combinaison, en augmentant l'intensité des mou ments qui animent les molécules de chaque gaz et en amenant unes dans les sphères d'action des autres.

L'étincelle électrique produit le même effet, et elle agit probab ment par la chaleur qu'elle communique au mélange. En faisant p une étincelle à travers un mélange de deux volumes d'hydrogè

et d'un volume d'oxygène, on détermine de même la combinaison des deux gaz.

Plus rarement les combinaisons sont produites par l'action de la lumière.



Fig. 3.

Qu'on remplisse un petit flacon d'un mélange de volumes égaux de gaz chlore et de gaz hydrogène, et qu'on lance ce flacon dans l'air de manière qu'il soit frappé par les rayons directs du soleil, la combinaison des deux gaz aura lieu instantanément et avec explosion.

Telles sont quelques-unes des conditions qui déterminent ou favorisent les combinaisons chimiques. Étudions maintenant les circonstances qui accompagnent ces phénomènes.

Expérience. Du soufre est fortement chauffé dans un petit ballon de telle sorte qu'il entre en ébullition. On y jette du cuivre en tournure, et l'on observe aussitôt une vive incandescence. Elle est produite par la combinaison des deux corps.

En se consumant dans l'oxygène, le charbon, le soufre, le phosphore répandent une vive clarté. Leur combinaison avec ce gaz donne lieu à un dégagement de chaleur lumineuse.

Lorsqu'un corps combustible quelconque brûle à l'air, la chaleur et la lumière éclatent par le fait de la combinaison de ce corps avec l'oxygène, un des éléments de l'air. En général, toutes les combinaisons chimiques donnent lieu à une production de chaleur, et cette chaleur est *plus ou moins intense* ; dans quelques cas elle est lu-

mineuse, le plus souvent elle est obscure, quelquefois elle est à peine sensible.

Si la chaleur intervient comme cause déterminante d'une foule de combinaisons, si elle éclate ensuite par l'effet de la combinaison même, elle peut encore jouer un autre rôle dans les réactions chimiques. Au lieu de favoriser les combinaisons, elle peut les défaire en séparant des atomes qui s'étaient unis.

Exposé à l'air, à la température ordinaire, le mercure conserve indéfiniment sa surface brillante. Mais lorsqu'on le porte à une température voisine de son point d'ébullition, il attire lentement l'oxygène de l'air et se couvre d'une poussière rouge orangé, qui est de l'oxyde de mercure. Ici la chaleur a aidé à la formation d'une combinaison.

Que l'on chauffe maintenant cette poussière dans une petite cornue, à une température voisine du rouge, elle va se résoudre de nouveau en mercure qui apparaîtra en gouttelettes sur la voûte de la cornue et en oxygène qu'on pourra recueillir.

Une chaleur plus intense a donc défait la combinaison qui s'était formée à une température moins élevée : elle a provoqué une *décomposition.*

Elle agit ainsi dans un grand nombre de cas. On dit qu'une combinaison se décompose lorsque les éléments qu'elle renferme se séparent les uns des autres.

L'étincelle électrique peut opérer de telles séparations lorsqu'elle éclate dans les gaz composés. Qu'on fasse passer une série d'étincelles électriques à travers le gaz ammoniac, celui-ci va se *décomposer*, c'est-à-dire se résoudre en ses deux éléments : azote et hydrogène.

De même le courant de la pile décompose un très-grand nombre de combinaisons chimiques dont les éléments se séparent pour se rendre, chacun de son côté, aux deux pôles de la pile. L'action décomposante que la pile exerce sur les combinaisons chimiques a été découverte au commencement de ce siècle par Nicholson et Carlisle. Les premiers, ces physiciens ont décomposé l'eau par le courant voltaïque.

Enfin la lumière elle-même peut décomposer certains corps. Parmi ces derniers, il faut noter un grand nombre de composés d'argent. On sait que l'art du photographe est fondé sur l'action décomposante que la lumière exerce sur quelques-unes de ces combinaisons.

Il est un genre de décompositions qu'il nous importe de considérer avec attention. Ce sont les décompositions provoquées par l'intervention d'affinités plus puissantes que celles qui maintiennent réunis les éléments d'un corps composé.

Nous chauffons du cuivre à l'air ; il attire l'oxygène et se convertit en une poudre noire, combinaison de cuivre et d'oxygène qu'on nomme oxyde de cuivre. L'affinité des deux corps est considérable et réciproque ; nous ne pouvons la vaincre par l'action de la chaleur seule, si élevée que soit la température à laquelle nous exposions l'oxyde formé. Les atomes de cuivre demeurent intimement unis aux atomes d'oxygène. Mais chauffons maintenant cet oxyde de cuivre, après l'avoir mêlé avec du charbon en poudre. Il arrivera un moment où l'affinité du charbon pour l'oxygène va l'emporter sur l'affinité du cuivre pour l'oxygène. Les atomes de ce dernier corps, abandonnant ceux du cuivre, vont se porter sur les atomes de charbon, formant ainsi une nouvelle combinaison, l'acide carbonique, qui se dégage à l'état de gaz. Ici il y a à la fois décomposition et combinaison. Les molécules d'oxyde de cuivre se décomposent ; les molécules d'acide carbonique se forment.

Rien ne se crée dans les combinaisons, rien ne se perd dans les décompositions. Dans l'expérience précédente, il n'est resté que du cuivre ; le charbon et l'oxygène ont disparu, mais leur substance ne s'est point perdue. Toute la matière pondérable du charbon se trouve combinée à toute la matière pondérable de l'oxygène dans le produit de leur combinaison, l'acide carbonique, de telle sorte que le poids de celui-ci, ajouté au poids du cuivre, représente exactement le poids de l'oxyde de cuivre et celui du charbon.

Expérience. Mais reprenons l'oxyde mercurique dont nous avons montré la décomposition par la chaleur, plaçons-le dans un tube et dirigeons dans ce tube un courant de gaz chlorhydrique, qui est un composé de chlore et d'hydrogène (*fig.* 4). Une réaction énergique s'accomplit aussitôt. La poudre rouge orangé se convertit en une poudre blanche cristalline, et le tout s'échauffe fortement. En même temps une petite quantité de liquide se condense dans la boule. C'est de l'eau, et la poudre blanche formée est du chlorure mercurique, combinaison de mercure avec le chlore. L'acide chlorhydrique a donc converti l'oxyde mercurique en chlorure mercurique. Le mercure, d'abord uni à l'oxygène, s'est combiné avec le chlore. Mais qu'est devenu l'oxygène ? Il s'est porté sur l'hydrogène de l'acide

chlorhydrique, pour former de l'eau. Remarquez que n
mis en présence deux corps composés, savoir :

L'oxyde mercurique,
L'acide chlorhydrique,

et que de leur réaction réciproque sont sortis deux nouve
posés, savoir :

Le chlorure mercurique,
L'eau ou oxyde d'hydrogène.

Cette réaction a donc donné lieu à un échange d'élé
mercure de l'oxyde mercurique s'est porté sur le chlore
chlorhydrique, et l'oxygène, qui a abandonné le mercure, s
l'hydrogène qui a abandonné le chlore. La réaction a été a

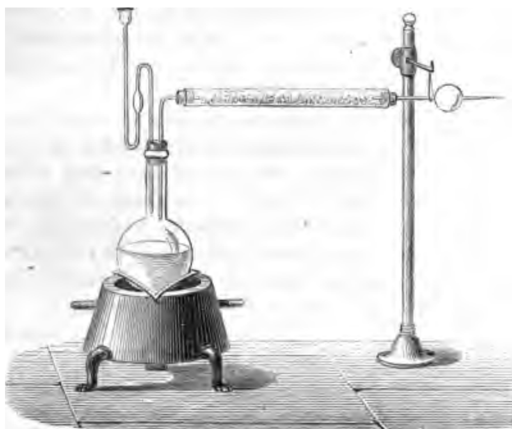
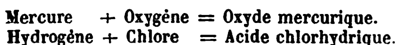


Fig. 1.

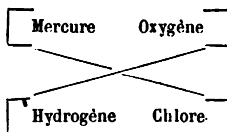
qu'énergique, grâce à l'intervention de deux affinités. En
finité du chlore pour le mercure a été secondée par cel
drogène pour l'oxygène. Deux molécules se sont décompo
nouvelles molécules se sont constituées en vertu d'un éch
tomes qu'on peut représenter de la manière suivante :

AVANT LA RÉACTION.

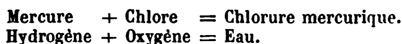


Mercure + Oxygène = Oxyde mercurique.
Hydrogène + Chlore = Acide chlorhydrique.

PENDANT LA RÉACTION.



APRÈS LA RÉACTION.



Mercure + Chlore = Chlorure mercurique.
Hydrogène + Oxygène = Eau.

De telles réactions, caractérisées par un échange d'atomes, se nomment *doubles décompositions*. Ce sont de beaucoup les plus fréquentes en chimie.

Les exemples que nous avons cités dans les pages précédentes et que nous avons appuyés sur des expériences faciles à saisir et à répéter, suffisent pour donner une idée des phénomènes chimiques. Nous avons vu comment, au contact de deux corps hétérogènes, cette attraction élective qu'on nomme affinité et qui met en mouvement les dernières particules des corps, est en jeu pour produire soit des combinaisons, soit des décompositions ; nous avons vu comment elle modifie les molécules chimiques, soit par l'intervention d'autres molécules, soit sous l'empire des forces physiques, telles que la chaleur ou l'électricité. L'étude de tous ces phénomènes constitue la chimie, la science des changements moléculaires : science admirable dans son objet et dans son étendue, puisqu'elle pénètre la nature même des corps qui nous entourent ; science féconde par ses applications, puisqu'elle nous apprend à connaître et à dominer les forces puissantes qui sont à l'œuvre dans l'intimité de la matière.

Si nous nous bornons à tirer des faits acquis les conséquences les plus prochaines et les plus sûres, nous devons admettre la diversité de la matière. Il existe, en effet, un certain nombre de corps, lesquels, soumis aux épreuves variées qui résultent de l'application des forces physiques et chimiques, ne fournissent jamais qu'une seule *et même substance,* sans qu'il soit possible d'en tirer

autre chose que cette substance. Nous admettons, jusqu'à preuve du contraire, que ces corps ne renferment qu'une seule espèce de matière, et nous les nommons *corps simples* (p. 4). Les forces chimiques résident, nous l'avons dit, dans les dernières particules, dans les atomes de ces corps. En s'unissant entre eux, les corps simples forment les corps composés, et nous avons admis que leur combinaison résulte de la juxtaposition de leurs atomes qui s'attirent. L'idée des atomes constitue une hypothèse, mais cette hypothèse repose sur des faits nombreux et importants qu'elle relie entre eux de la manière la plus naturelle. Elle est plus qu'une hypothèse; elle est une théorie. Tous les chimistes l'ont adoptée, car elle a rendu à la science d'immenses services. Nous allons exposer les faits qui lui servent de base.

PROPORTIONS DÉFINIES, ÉQUIVALENTS.

Les rapports pondéraux suivant lesquels les corps s'unissent sont invariables pour chaque combinaison. — Ce sont les équivalents. — Expériences propres à préciser cette notion.

Expérience. Dans ce verre à pied (*fig.* 5) se trouve un liquide que tout le monde connaît aujourd'hui sous le nom d'acide sulfurique. Bien qu'il soit notablement étendu d'eau, c'est-à-dire mêlé à une grande quantité de ce liquide, il manifeste encore sa présence par des propriétés énergiques. Il est doué d'une saveur forte, corrosive, qu'on qualifie d'acide. Si l'on y verse quelques gouttes de cette liqueur bleue qui est la teinture de tournesol, la couleur de celle-ci passera instantanément au rouge vif.



Fig. 5.

Voici dans un autre verre une solution de cette substance caustique qui constitue la pierre à cautère. On la nomme potasse ou *hydrate de potassium*. Elle possède une saveur forte, lixivielle,

:aline, facile à distinguer de la saveur acide. La couleur du tour-sol bleu n'en est pas altérée; mais quand j'y verse quelques uttes de teinture de tournesol préalablement rougie par un acide, couleur bleue reparaît immédiatement. Cette substance caustique : douée de propriétés différentes de celles des acides et qu'on alifie de basiques ou d'alcalines. La potasse est un alcali ou une se puissante.

Je verse maintenant goutte à goutte la liqueur alcaline, qui est orée en bleu, dans la liqueur acide qui est rouge, et j'agite avec e baguette de verre. Il arrivera un moment où la couleur rouge la liqueur acide virera au bleu. Je m'arrête à ce moment précis, j'ai maintenant une liqueur qui n'exerce plus aucune action sur tournesol; elle ne rougit pas la teinture bleue, elle ne ramène s au bleu la teinture rougie. Je puis m'en convaincre en y plon-ınt un papier coloré par du tournesol bleu, et un autre coloré r du tournesol rougi. Je remarque, en outre, que cette liqueur ne ssède plus ni la saveur acide corrosive de l'huile de vitriol, ni la veur lixivielle caustique de la potasse, mais qu'elle est douée ıne saveur salée.

Par leur mélange et leur réaction réciproque, l'acide sulfurique la potasse ont donc perdu ces propriétés énergiques qu'ils mani-taient à l'état libre. Ils se sont exactement saturés; ils se sont *utralisés*. En effet, la liqueur qui les renferme maintenant l'un et ıtre, ou plutôt qui renferme les produits de leur réaction, n'est acide ni alcaline; elle est neutre, et sa neutralité se manifeste et son indifférence vis-à-vis des couleurs végétales et par ses pro-étés organoleptiques. On n'y retrouve plus ni excès d'acide sulfu-ue ni excès de potasse, mais ces deux corps ont réagi exacte-nt l'un sur l'autre et ont disparu tous deux, et de leur action ıtuelle sont sortis deux nouveaux corps : un sel, le sulfate de tassium, et de l'eau.

Toutes les fois qu'on sature ainsi de l'acide sulfurique par de la tasse, il arrive un moment où toute la quantité de l'acide est actement neutralisée par l'alcali, et où les deux corps sont con-rtis, sans résidu de l'un ou de l'autre, en sulfate de potassium en eau; et il est toujours facile de reconnaître que cet effet est 'oduit par l'action que la liqueur exerce sur les couleurs végé-les, telles que la teinture de tournesol ou le sirop de violettes. e dernier, rougi par *l'acide, verdi* par l'alcali, n'éprouve aucun

changement de teinte lorsqu'on est arrivé au point de neutralité. Or on a reconnu que ce dernier effet ne se produit que lorsque l'acide et l'alcali ont été mélangés dans de certaines proportions qui demeurent invariables, quelles que soient les quantités qui aient été mélangées. En d'autres termes, on a remarqué que les quantités d'acide sulfurique et de potasse qui se neutralisent réciproquement, en formant du sulfate de potassium, demeurent dans un rapport constant. On peut s'assurer que l'état de neutralité, une fois atteint, est immédiatement dépassé et troublé par le moindre excès d'acide ou de base qu'on ajouterait à la liqueur. Cet excès se manifesterait immédiatement par le changement de couleur de la liqueur, qui devient rouge ou verte.

Ainsi, pour qu'il se forme du sulfate de potassium avec une quantité donnée d'acide sulfurique, il faut que nous ajoutions à celui-ci une quantité invariable de potasse, et, si nous augmentions d'un tiers, du double, ou dans une proportion quelconque la quantité d'acide sulfurique, il faudra aussi augmenter d'un tiers, du double ou dans la même proportion, la quantité de potasse.

Des expériences de ce genre ont été faites avec d'autres acides e d'autres bases, et ont introduit dans la science cette notion fonda mentale que ces corps réagissent les uns sur les autres en propor tions définies pour former des sels, et que, par conséquent, la com position de ces derniers est parfaitement fixe. Une quantité donné d'un acide quelconque sature invariablement une quantité fix d'une même base. Voilà un premier point.

Ajoutons que des recherches, poursuivies dans cette direction dè la fin du siècle dernier, ont conduit à un autre résultat non moin important, savoir : que les quantités respectives de plusieurs acide qui saturent un poids donné d'une base sont exactement propor tionnelles aux quantités des mêmes acides qui saturent un poid donné d'une autre base. Un chimiste allemand, Richter, a décou vert, à la fin du dernier siècle, la loi qui régit la composition de sels. Ce n'est point ici le lieu de l'exposer en détail; ces dévelop pements seront mieux placés et mieux compris dans la partie d cet ouvrage où nous traiterons des sels. Pour le moment, nous nou bornerons à ajouter que la loi dont il s'agit est une conséquence d la loi des proportions définies, et que cette dernière loi offre un grande généralité. Elle s'applique non-seulement à la réaction de

ides sur les bases, elle est vraie pour toutes les combinaisons chi-
ques. On peut l'exprimer ainsi :

Les rapports en poids suivant lesquels les corps s'unissent sont in-riables pour chaque combinaison.

Mais il y a dans les lois qui régissent la composition en poids des rps un trait de plus qu'il importe de bien saisir.

Interrogeons l'expérience.

Je prends 100 gr. de mercure et je les mets en présence de ce gaz ıne qu'on nomme chlore, corps très-puissant dans ses affinités. forme ainsi du chlorure mercurique ou sublimé corrosif, et je ɔuve qu'il faut 35^{gr},5 de chlore pour convertir les 100 gr. de ercure en ce composé. Ces chiffres 100 et 35,5 expriment le rap-ɪrt invariable suivant lequel ces corps simples y sont combinés. ɪilà le fait des proportions définies.

Prenons maintenant les 135^{gr},5 de sublimé corrosif, dissolvons-s dans l'eau et plongeons dans la solution une lame de cuivre ; ce étal déplacera le mercure, et, s'emparant des 35^{gr},5 de chlore, rmera du chlorure cuivrique, qui restera en solution, et colorera liqueur en vert. Les 100 gr. de mercure se sont donc précipités, l'on pourra reconnaître que 31^{gr},75 de cuivre sont entrés en so-tion et actuellement combinés avec 35^{gr},5 de chlore.

Mais, dans cette solution de chlorure cuivrique, plongeons main-nant une lame de zinc ; à son tour, tout le cuivre va être préci-té et 33 gr. de zinc entreront en combinaison avec les 35^{gr},5 de lore pour former du chlorure de zinc.

Remarquons que les 35^{gr},5 de chlore ont été combinés successi-ment avec

100 gr. de mercure
31,75 gr. de cuivre
33 gr, de zinc.

Ces nombres, qui expriment les quantités respectives de mercure, cuivre, de zinc, qui se combinent avec une même quantité de lore, se nomment *les équivalents* de ces métaux. En effet, ces ıantités-là s'équivalent par rapport à la même quantité de chlore, xpérience nous ayant appris que, pour déplacer 100 gr. de mer-re combinés avec 35^{gr},5 de chlore, il ne faut que 31^{gr},75 de cui-e, que 33 gr. de zinc.

Mais poursuivons.

Je combine 100 gr. de mercure avec l'oxygène, et je trouve que le métal en prend 8 gr. pour former cette poudre rouge, qui est l'oxyde mercurique.

Mais combien faudra-t-il d'oxygène pour former de l'oxyde cuivrique avec $31^{gr},75$ de cuivre? Chose remarquable, il faut 8 gr. d'oxygène, et il en faut 8 gr. aussi pour former de l'oxyde de zinc avec 33 gr. de zinc.

100 gr. de mercure
31,75 gr. de cuivre
33 gr. de zinc

qui s'équivalent par rapport à $35^{gr},5$ de chlore sont donc équivalents aussi par rapport à 8 gr. d'oxygène.

On peut oxyder le chlore lui-même, et il existe un composé gazeux de chlore et d'oxygène qui renferme pour $35^{gr},5$ de chlore précisément 8 gr. d'oxygène.

Ainsi, s'il faut

35,5 gr. de chlore pour chlorurer. . . . 8 gr. d'oxygène pour oxyder..	100 gr. de mercure 31,75 gr. de cuivre 33 gr. de zinc

il faut aussi

8 gr. d'oxygène pour oxyder 35,5 gr. de chlore.

En général, si

	A, B, C	se combinent avec D
	A, B, C	se combinent aussi avec E
et de plus	D	se combine avec E

les lettres A, B, C, D, E, représentant les quantités pondérables de différents corps simples qui entrent en combinaison, ou, si l'on veut, les proportions suivant lesquelles ces corps se combinent entre eux. On les exprime par des nombres qu'on nomme *nombres proportionnels* ou *équivalents;* ceux-ci représentent des rapports en poids ou, si l'on veut, des poids relatifs. Ils sont rapportés, en effet, à une unité qui sert de terme de comparaison et qui est l'équivalent de l'hydrogène. Cela veut dire que, la quantité d'hydrogène qui entre en combinaison avec 35,5 de chlore étant 1, les quantités équivalentes d'oxygène, de zinc, de cuivre, de mercure, seront représentées par les nombres 8 — 33 — 31,75 — 100.

Ce sont là des faits d'expérience. En effet, que l'on prenne 33 gr. zinc et qu'on les traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci sera médiatement décomposé ; son chlore se portera sur le zinc pour mer du chlorure de zinc, et son hydrogène se dégagera. Dans te expérience, l'hydrogène de l'acide chlorhydrique est donc nplement déplacé par le zinc. Or 33 gr. de ce métal déplaceront écisément 1 gr. d'hydrogène.

On voit donc que les nombres que nous avons cités n'expriment nt des quantités absolues, mais bien les poids relatifs suivant lesels les corps se combinent ou se remplacent dans les combinais, ces poids relatifs étant rapportés à celui de l'hydrogène que n prend pour unité.

Telle est la signification des nombres.

100	31,75	33	35,5	8	1	qui représentent les équivalents
du	du	du	du	de	de	
rcure,	cuivre,	zinc,	chlore,	l'oxygène,	l'hydrogène.	

Cela étant admis, pour déterminer l'équivalent d'un corps simple elconque, il suffit de rechercher la quantité de ce corps qui se nbine soit avec 1 d'hydrogène, soit avec une quantité de tout re corps équivalent à 1 d'hydrogène, par exemple 8 d'oxygène.

Des considérations précédemment exposées, la notion des équients se dégage clairement : elle apparaît comme une conséence de la loi des proportions définies ; elle résume certains faits atifs aux lois de composition des corps, mais il s'en faut qu'elle résente ces lois dans toute leur généralité. Les développements vants y ajouteront des traits importants.

PROPORTIONS MULTIPLES.

Deux corps peuvent se combiner en plusieurs proportions. Ainsi, charbon forme avec l'oxygène deux composés, tous deux gaix. Le moins riche en oxygène est l'oxyde de carbone, le plus he l'acide carbonique. Dalton reconnut le premier que pour la me quantité de charbon, l'acide carbonique renferme exactement ix fois plus d'oxygène que l'oxyde de carbone. Il fit des observanis analogues concernant la composition de deux combinaisons charbon et d'*hydrogène, l'hydrogène* protocarboné ou gaz des

marais, l'hydrogène bicarboné ou gaz oléfiant. De ces observations il déduisit la loi des proportions multiples, qu'on peut exprimer ainsi : Lorsque deux corps, simples ou composés, s'unissent en plusieurs proportions de manière à former plusieurs combinaisons, le poids de l'un d'eux étant considéré comme constant, les poids de l'autre varient suivant des rapports très-simples.

Ainsi, pour reprendre un des exemples cités plus haut, le carbone s'unit à l'oxygène en deux proportions :

L'oxyde de carbone renferme, sur 12 parties de charbon, 16 parties d'oxygène.

L'acide carbonique renferme, sur 12 parties de charbon, 32 parties d'oxygène. Les nombres 16 et 32 sont dans le rapport de 1 : 2.

L'azote forme avec l'oxygène cinq combinaisons ; si l'on en prend des quantités telles que toutes renferment le même poids d'azote, les poids de l'oxygène sont entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

En effet,

Le protoxyde d'azote renferme sur	14 p. d'azote	8 p. d'oxygène.
Le bioxyde d'azote.	14 p. d'azote	16 p. d'oxygène.
L'acide azoteux anhydre.	14 p. d'azote	24 p. d'oxygène.
Le peroxyde d'azote..	14 p. d'azote	32 p. d'oxygène.
L'acide azotique anhydre.	14 p. d'azote	40 p. d'oxygène.

On voit que les nombres, 8, 16, 24, 32, 40 sont *multiples* du premier par les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

On connaît cinq composés de manganèse et d'oxygène et l'on constate des rapports de même nature entre les quantités d'oxygène contenues dans ces composés.

Le 1er renferme	55 p. de manganèse et	16 p. d'oxygène.
Le 2e	55	24 p. d'oxygène.
Le 3e	55	32 p. d'oxygène.
Le 4e	55	48 p. d'oxygène.
Le 5e	55	56 p. d'oxygène.

Les nombres 16, 24, 32, 48, 56 sont entre eux dans les rapports simples de 1 : 1,5 : 2 : 3,5.

Telle est la loi des proportions multiples découverte par Dalton

HYPOTHÈSE DES ATOMES.

Elle donne une explication satisfaisante des faits relatifs aux proportions définies et aux proportions multiples.

Esprit élevé, Dalton ne s'arrêta pas aux faits, mais chercha à en ıdre compte par une conception théorique. Reprenant l'idée de ıcippe et le mot d'Épicure, il supposa que la matière pondérable it *formée* de particules indivisibles qu'il nomma *atomes*. A cette ion ancienne et vague il donna un sens précis, en admettant, ıne part, que les atomes de chaque espèce de matière, de chaque ps simple, possèdent un poids invariable, et, de l'autre, que la nbinaison entre diverses espèces de matière résulte de la juxtasition de leurs atomes. Telle est l'hypothèse atomistique que us avons indiquée, en substance, en traitant des phénomènes chiques à un point de vue général (p. 8). Elle a permis de donner e interprétation aussi simple que rationnelle des lois de composin des corps, et elle a établi entre ces lois un lien théorique solide. En effet, si la combinaison entre les corps résulte de la juxtapoion de leurs atomes, ceux-ci étant considérés comme indivisibles comme possédant un poids invariable pour chaque espèce de ıtière, il est clair que les combinaisons ne peuvent s'effectuer 'en proportions définies, car ces proportions définies représentent rapports invariables entre les poids des atomes qui se juxtapoıt. Si, d'un autre côté, un corps peut se combiner avec un autre plusieurs proportions, de telles combinaisons ne peuvent s'eftuer que par la juxtaposition de 1, de 2, de 3, de 4, etc., atomes l'un des corps à un ou plusieurs atomes de l'autre. Il en résulte demment que, le poids de ce dernier corps étant constant, les ids de l'autre, dans les diverses combinaisons, doivent être mulles l'un de l'autre.

Une hypothèse qui donne une explication si précise et si simple s faits relatifs aux proportions définies et aux proportions mulles est, à coup sûr, digne d'attention. Elle acquiert une portée s grande encore et s'élève au rang d'une théorie lorsqu'à ces faits parvient à en rattacher d'autres, complétement différents des miers, mais non moins importants.

LOIS DE GAY-LUSSAC. THÉORIE ATOMIQUE.

Les gaz se combinent suivant des rapports volumétriques simples. — Relatio qui existe entre les densités des gaz et leurs poids atomiques et molécu laires. — Volumes égaux des gaz ou des vapeurs renferment le même nombr de molécules. — Les poids relatifs des molécules sont donnés par les double densités rapportées à l'hydrogène.

Parmi ces nouveaux faits il convient de signaler d'abord ceux qui ont été découverts par Gay-Lussac, de 1805 à 1808. Ils sont relatifs aux volumes des gaz qui se combinent.

Expérience. Nous avons introduit dans ce tube (*fig.* 6), renversé sur la cuve à mercure, 10 centim. cubes d'hydrogène et 5 centim cubes d'oxygène. Le mélange gazeux occupe la partie supérieure du tube, qui est un *eudiomètre.* Son extrémité supérieure livre passage une petite tige de fer, arrondie en boule à chacun de ses bouts, et dont la partie moyenne est mastiquée hermétiquement dans l'épaisseur du verre. Une autre tige de fer traverse horizontalement la paroi du tube, à une petite distance de l'extrémité supérieure, de telle sorte que le bout intérieur de cette seconde tige vienne se placer en face, à une petite distance du bout inférieur de la tige supérieure et verticale. Une petite chaînette de fer s'attache au bout extérieur d la tige horizontale et vient plonger dans le mercure de la cuve Les choses étant ainsi disposées, je ferme l'extrémité inférieu de l'eudiomètre à l'aide d'une vis en fer, puis j'approche *bouton supérieur* le plateau chargé d'un électrophore ou le bout



Fig. 6.

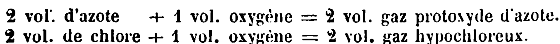
d'une bouteille de Leyde. A l'instant une étincelle éclate dans l'eudiomètre, entre les bouts intérieurs des deux tiges de fer, et l'on voit une vive lueur traverser tout l'espace occupé par le mélange. La combinaison des deux gaz s'est effectuée avec production de chaleur lumineuse. De l'eau s'est formée et s'est condensée en gouttelettes qu'il est impossible d'apercevoir. Si nous ouvrons l'eudiomètre, en enlevant la vis qui le ferme sous le mercure, nous verrons le métal se précipiter jusqu'au sommet et remplir tout l'espace primitivement occupé par l'hydrogène et par l'oxygène. Ceux-ci se sont donc combinés exactement dans le rapport de 10 volumes du premier à 5 volumes du second, ou plus simplement de 2 volumes à 1 volume.

Si maintenant nous entourions le tube eudiométrique d'un manchon de verre et que nous remplissions celui-ci d'huile chauffée à 120°, la chaleur communiquée à l'eudiomètre suffirait pour réduire en vapeur l'eau condensée sous forme liquide, et nous pourrions constater, toutes corrections faites, que la vapeur occupe exactement un volume égal à 10 centimètres cubes, c'est-à-dire un volume égal à celui de l'hydrogène employé.

Des faits ainsi établis nous tirons cette conséquence que 2 vol. d'hydrogène se combinent exactement avec 1 vol. d'oxygène, en formant 2 vol. de vapeur d'eau.

Ainsi on constate un rapport simple, non-seulement entre les volumes des gaz hydrogène et oxygène qui se combinent, mais de plus entre le volume de la vapeur d'eau formée et la somme des volumes des gaz composants. 3 volumes de ces derniers se réduisent exactement à 2 par l'effet de la combinaison.

Des faits analogues ont été découverts pour d'autres gaz, comme le prouvent les exemples suivants :

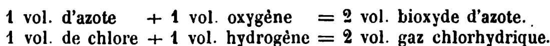

2 vol. d'azote + 1 vol. oxygène = 2 vol. gaz protoxyde d'azote.
2 vol. de chlore + 1 vol. oxygène = 2 vol. gaz hypochloreux.

Dans d'autres cas, la combinaison de deux gaz détermine une contraction plus forte et le volume initial est réduit de moitié. Ainsi


1 vol. d'azote + 3 vol. hydrogène = 2 vol. gaz ammoniac.

Enfin, lorsque deux gaz s'unissent à volumes égaux, leur combinaison s'*effectue en général* sans contraction ; en d'autres term

le volume du gaz qui résulte de la combinaison est égal à somme des volumes des gaz composants. Ainsi :


1 vol. d'azote + 1 vol. oxygène = 2 vol. bioxyde d'azote.
1 vol. de chlore + 1 vol. hydrogène = 2 vol. gaz chlorhydrique.

De l'ensemble de ces faits on peut donc tirer ces conclusioı générales :

1. Qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz q se combinent ;

2. Qu'il existe un rapport simple entre la somme des volum des gaz composants et le volume du gaz qui résulte de la comb naison.

Ces lois ont été signalées par Gay-Lussac, qui y a attaché so nom. Leur portée est immense; elles ont ajouté un développemeı important à la théorie atomique. Le voici :

Si les proportions définies, *en poids*, suivant lesquelles les corp se combinent, représentent, d'après Dalton, les *poids* relatifs d leurs atomes, il est naturel de penser que les proportions définie et simples *en volumes*, suivant lesquelles les gaz se combiner d'après Gay-Lussac, représentent les *volumes* qu'occupent les atome Sous le même volume les gaz renfermeraient donc le même nombı d'atomes. Ampère l'a fait remarquer, s'appuyant sur cette consid ration importante que les gaz se dilatent ou se compriment à pe de chose près de la même manière lorsqu'on les soumet aux mêm variations de température et de pression. Dans de certaines limite cette proposition est encore vraie aujourd'hui ; elle s'applique, e effet, à un grand nombre de gaz simples. Mais si les volumes égau de ces gaz (mesurés, bien entendu, dans des conditions identiques c température et de pression) renferment le même nombre d'atome il est clair que les poids de ces volumes égaux doivent représer ter les poids des atomes. En d'autres termes, les poids atomiqu des gaz simples dont il s'agit doivent être proportionnels aux der sités.

Les densités des gaz et des vapeurs représentent les poids ces gaz ou de ces vapeurs, comparés à celui d'un égal volume d'ai Pour les déterminer, on pèse un certain volume d'un gaz don et on divise ce poids par celui d'un égal volume d'air pris dans l mêmes conditions de température et de pression. L'air est do unité à laquelle on rapporte généralement les densités des cor

gazeux. Rapportons ces densités à celle de l'hydrogène (*), que nous prendrons pour unité, et nous trouverons que, dans ce cas, les mêmes nombres expriment, à peu de chose près, les densités et les poids atomiques, l'unité à laquelle on rapporte les densités, c'est-à-dire l'hydrogène, étant la même que l'unité à laquelle on rapporte les poids atomiques. Les chiffres inscrits au tableau suivant démontrent qu'il en est ainsi.

NOMS DES CORPS SIMPLES.	DENSITÉS DES GAZ OU DES VAPEURS RAPPORTÉES A L'AIR.	DENSITÉS RAPPORTÉES A L'HYDROGÈNE.	POIDS ATOMIQUES.
Hydrogène.	0,0693	1	1
Oxygène.	1,1056	15,9	16
Azote.	0,9714	14,0	14
Soufre (densité prise à 1000°). . . .	2,22	32,0	32
Chlore.	2,44	35,2	35,5
Brome.	5,393	77,8	80
Iode.	8,716	125,8	127

On voit par ce tableau que si l'on rapporte la densité des gaz à celle de l'hydrogène prise pour unité, si d'autre part on compare les poids de leurs atomes à celui de l'hydrogène pris pour unité, les mêmes chiffres, à peu de chose près, expriment et les densités et les poids atomiques. Ajoutons que pour tous les corps simples pris à l'état de gaz ou de vapeur, on constate, sinon l'égalité, au moins un rapport simple entre les densités rapportées à l'hydrogène et le poids atomique. Ces relations remarquables ont été découvertes par Gay-Lussac.

Mais poursuivons.

Volumes égaux des gaz simples énumérés plus haut renferment un égal nombre d'atomes. Deux volumes d'hydrogène renferment donc deux fois plus d'atomes qu'un volume d'oxygène, et lorsque ces deux gaz se combinent dans le rapport de 2 volumes du premier à 1 volume du second, il faut nécessairement admettre que

(*) Pour cela il suffit de multiplier les densités des gaz rapportées à l'air par $\frac{1}{0,0693} = 14,44$ qui est le *rapport de la densité* de l'air à celle de l'hydrogène.

chaque atome d'oxygène trouve à se combiner et se combine (effet avec 2 atomes d'hydrogène. Nous dirons donc que l'eau e formée de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Ces trc atomes, ainsi unis, constituent la plus petite quantité d'eau q puisse exister à l'état libre. C'est ce qu'on nomme *une molécu* d'eau.

Mais quel est le volume qu'occupe cette molécule? L'expérien nous l'apprend. Nous avons vu, en effet, que 2 volumes d'hydr gène, en se combinant avec 1 volume d'oxygène, donnent 2 volum de vapeur d'eau. Une molécule d'eau occupe donc, à l'état de v peur, 2 volumes, si 1 atome d'hydrogène occupe 1 volume, et 1 atome d'oxygène occupe 1 volume. On le voit, les volumes repr sentent les atomes : et les poids relatifs de volumes égaux, c'es à-dire les densités, représentent les poids des atomes.

Considérons maintenant un autre gaz composé, le gaz ammonia formé d'hydrogène et d'azote. Une expérience très-simple va no apprendre en quelle proportion les atomes de ces corps y sont un et quel est le volume qu'occupe la combinaison, si on le compa aux volumes des gaz composants.

Expérience. J'introduis 100 volumes de gaz ammoniac dans ce tu (*fig.* 7) renversé sur une petite cuve à mercure et dont les parois so

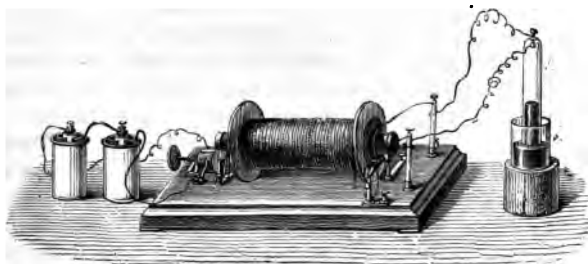


Fig. 7.

traversées, à la partie supérieure, par deux fils de platine qui s'a rêtent dans l'intérieur du tube à une petite distance l'un de l'autr J'attache à ces deux fils de platine les extrémités des deux fils co ducteurs d'une bobine de Ruhmkorff, je fais passer le courant et *vois une série* d'étincelles électriques éclater dans le tube entre l

extrémités des fils de platine, au milieu du gaz ammoniac. Celui-ci est immédiatement décomposé et le niveau du mercure s'abaisse dans le tube. Lorsque l'expérience sera terminée, je pourrai constater que le volume du gaz aura doublé. Au lieu de 100 volumes, j'ai maintenant 200 volumes, les gaz étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression. Je pourrai contater de plus (*) que ces 200 volumes de gaz résultant de la décomposition de 100 volumes d'ammoniaque, sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote. Ces 150 volumes d'hydrogène et ces 50 volumes d'azote sont condensés, par l'effet de leur combinaison, en 100 volumes de gaz ammoniac. En d'autres termes, 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote sont combinés ensemble dans 2 volumes d'ammoniaque. Et comme les volumes représentent les atomes, nous pourrons dire que 3 atomes d'hydrogène sont unis à 1 atome d'azote dans l'ammoniaque. Mais la quantité d'ammoniaque qui renferme 1 atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène est la plus petite quantité d'ammoniaque qui puisse exister. C'est une *molécule* d'ammoniaque, et cette molécule occupe 2 volumes, si 1 atome d'azote ou 1 atome d'hydrogène occupent 1 volume.

Voici donc un autre gaz composé, le gaz ammoniac, dont la molécule occupe 2 volumes, comme celle de l'eau. Il en est ainsi pour tous les gaz. Tous les atomes qui se sont unis entre eux pour constituer la molécule d'un gaz ou d'une vapeur, y sont condensés de telle sorte que la molécule occupe le même volume que la molécule de vapeur d'eau, que la molécule d'ammoniaque.

Nous dirons donc, avec le chimiste italien Avogadro, que *les gaz, à volume égal, renferment le même nombre de molécules*, et que chacune de ces molécules occupe 2 volumes, si un atome d'hydrogène occupe un volume. Il en résulte que le poids de 2 volumes d'un gaz composé représente le poids de sa molécule, le poids de 1 volume d'hydrogène étant 1. Mais le poids de 2 volumes d'un gaz ou d'une vapeur n'est autre chose que sa double densité rapportée à l'hydrogène ; car la densité est le poids de 1 volume comparé au poids de 1 volume d'hydrogène. Pour trouver le poids de la molécule (le poids de 2 volumes) d'un gaz ou d'une vapeur, il suffit donc de multiplier par 2 sa densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).

(*) A l'aide d'un procédé analytique qui sera indiqué plus tard.

Généralement, les densités des gaz et des vapeurs sont rapportées à celles de l'air. Pour trouver les densités par rapport à l'hydrogène, on multiplie les premières par le rapport de la densité de l'hydrogène à celle de l'air $= \frac{1}{0,0693} = 14,44$. Le produit ainsi obtenu exprime la densité par rapport à l'hydrogène, c'est-à-dire le poids de 1 volume. Pour trouver le poids de 2 volumes, c'est-à-dire le poids moléculaire, il suffit donc de multiplier les densités rapportées à l'air par 2 fois le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène, c'est-à-dire par le facteur constant

$$2 \times \frac{1}{0,0693} = \frac{2}{0,0693} = 28,88.$$

On le voit, si les poids atomiques de certains gaz simples peuvent être déduits de la comparaison de leurs densités, cette même donnée physique peut aussi servir à la détermination des poids moléculaires des gaz composés.

En résumé, les nombres qui représentent les doubles densités des gaz ou des vapeurs, rapportées à l'hydrogène, expriment aussi les poids moléculaires de ces gaz ou de ces vapeurs, c'est-à-dire le poids de tous les atomes qui composent cette molécule, celui d'un atome d'hydrogène étant 1.

Reprenons les exemples qui nous sont déjà familiers et déduisons les poids moléculaires de l'eau et de l'ammoniaque de la densité de la vapeur d'eau et de la densité du gaz ammoniac.

La densité de la vapeur d'eau, déterminée par Gay-Lussac, est égale à 0,6235. Pour trouver le poids moléculaire de l'eau, il suffit de multiplier ce chiffre par 28,88. Le produit = 18 exprime le poids d'une molécule d'eau, qui est formée, en effet, de

2 atomes d'hydrogène.	= 2
1 atome d'oxygène.	= 16
1 molécule d'eau.	= 18

H. Davy a trouvé, pour la densité du gaz ammoniac, le chiffre 0,5901. Celui-ci étant multiplié par 28,88, le produit 17,04 doit représenter le poids d'une molécule d'ammoniaque. En effet, l'ammoniaque est formée de

3 atomes d'hydrogène.	= 3
1 atome d'azote.	= 14
1 molécule d'ammoniaque.	= 17

En résumé, la découverte des lois qui règlent les combinaisons en volumes des gaz entre eux, a secondé de la manière la plus efficace les progrès de la théorie atomique.

En premier lieu, elle a établi une distinction marquée entre la notion de l'équivalent et celle de l'atome. Les équivalents représentent les proportions pondérables suivant lesquelles les corps se combinent ; les poids atomiques représentent les poids relatifs des volumes des gaz qui entrent en combinaison. L'équivalent de l'hydrogène, c'est l'unité de poids de l'hydrogène, et à cette unité sont rapportés les poids des autres corps tels qu'ils entrent en combinaison. Le poids atomique de l'hydrogène, c'est le poids de 1 volume d'hydrogène, pris pour unité, et à cette unité sont rapportés les poids atomiques des autres corps.

En second lieu, la découverte de Gay-Lussac a montré le parti qu'on pouvait tirer de la détermination des densités des gaz et des vapeurs, pour la fixation des poids atomiques des corps simples et des poids moléculaires des corps composés.

Mais cette ressource serait insuffisante dans un grand nombre de cas. Elle ne s'applique, en effet, qu'aux corps gazeux ou à ceux qu'on peut réduire en vapeurs, dans des conditions convenables. Or il existe une foule de matières qui ne sont point dans ce cas, et l'on rencontrerait, pour la détermination des poids atomiques de certains éléments, des difficultés sérieuses, si l'on ne pouvait invoquer une loi physique, découverte par deux savants français, Dulong et Petit. Elle a trait aux relations qui existent entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques.

LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES.

On sait que pour élever d'un même nombre de degrés la température de différents corps, il faut leur fournir, à poids égaux, des quantités de chaleur très-diverses. Ainsi 1 kilogramme d'eau exige, pour élever sa température de 1 degré, 30 fois plus de chaleur que 1 kilogramme de mercure, et si l'on représente par 1 la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme de mercure sera représentée par la fraction $0,0333 = \frac{1}{30}$. Cette fraction exprime la chaleur spécifique du mercure entre 0° et 100°.

La chaleur spécifique d'un corps solide ou liquide est donc la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un certain poids de ce corps, si l'on représente par l'unité la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un poids égal d'eau.

En 1820, Dulong et Petit ont découvert ce fait remarquable, que si l'on multiplie les chiffres qui expriment les chaleurs spécifiques des corps simples, liquides ou solides, par ceux qui représentent leurs poids atomiques, on obtient un produit sensiblement constant; en d'autres termes, que les chaleurs spécifiques des corps simples, liquides ou solides sont en raison inverse de leurs poids atomiques. Il en résulte que si l'on prenait des quantités pondérables des corps simples représentant les poids atomiques, il faudrait, pour élever leur température de 1 degré, sensiblement les mêmes quantités de chaleur. On peut donc exprimer la loi de Dulong et Petit en disant que les atomes des corps simples solides ont sensiblement la même chaleur spécifique.

Cette loi permet de déduire le poids atomique de la chaleur spécifique. En effet, si la chaleur spécifique, multipliée par le poids atomique, donne un produit sensiblement constant, qu'on peut nommer *chaleur atomique*, il est évident qu'en divisant ce produit par la chaleur spécifique on doit trouver le poids atomique. Ce produit qui représente la chaleur atomique est = 6,4, en moyenne, comme on peut s'en convaincre en consultant le tableau suivant :

NOMS DES CORPS SIMPLES SOLIDES.	CHALEURS SPÉCIFIQUES.	POIDS ATOMIQUES.	PRODUITS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES PAR LES POIDS ATOMIQUES. CHALEUR ATOMIQUE.
Soufre entre 0° et 100°	0,2026	32	6,483
Sélénium	0,0762	79,5	6,058
Tellure	0,0474	129	6,115
Brome [entre — 78° et — 20°]	0,0843	80	6,744
Iode [entre 0° et 100°]	0,0541	127	6,873
Phosphore [entre + 1° et + 30°]	0,1887	31	5.850
Arsenic	0,0814	75	6,105
Carbone (diamant)	0,147	12	1,764
Bore cristallisé	0,250	11	2,750

NOMS PS SIMPLES SOLIDES.	CHALEURS SPÉCIFIQUES.	POIDS ATOMIQUES.	PRODUITS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES PAR LES POIDS ATOMIQUES. CHALEUR ATOMIQUE.
oyenne).	0,176	28	4,928
. . . .	0,1695	39,1	6,500
tre — 31° et + 7°] . .	0,2951	23	6,748
. . . .	0,9408	7	6,586
. . . .	0,03355	204	6,844
. . . .	0,2499	24	5,998
. . . .	0,2143	27	5,786
. . . .	0,1217	55	6,693
. . . .	0,01100	56	6,116
. . . .	0,09555	65,2	6,230
. . . .	0,05669	112	6,349
. . . .	0,1068	59	6,301
. . . .	0,1089	59	6,424
. . . .	0,0334	184	6,146
. . . .	0,0722	96	6,931
. . . .	0,0314	207	6,499
. . . .	0,0308	210	6,468
. . . .	0,09515	63,5	6,042
. . . .	0,05077	122	6,193
. . . .	0,05623	118	6,635
tre — 77°,5 et — 14°]. .	0,03247	200	6,494
. . . .	0,05701	108	6,157
. . . .	0,0324	197	6,383
. . . .	0,03293	197,5	6,505
. . . .	0,0593	106,5	6,315
. . . .	0,03063	199,2	6,101
. . . .	0,05803	104,4	6,058
. . . .	0,03259	198	6,452

it, seuls le carbone, le silicium et le bore font exception)ulong et Petit : les produits de leurs chaleurs spécifiques ls atomiques s'écartent beaucoup de la moyenne 6,4 Pour ıtres corps, la loi se vérifie et apporte un secours puis- ixation des poids atomiques. Nous donnons plus loin le mplet de ces poids atomiques, tels que nous les avons ıns cet ouvrage.

NOMENCLATURE ET NOTATIONS CHIMIQUES.

Principe de la nomenclature française. — Nomenclature des composés oxygénés. — Anhydrides ou acides anhydres, oxydes. — Acides hydratés et hydrates métalliques. — Sels. — Nomenclature des composés non oxygénés.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — On connaît aujourd'hui 63 substances dont on n'a pu retirer qu'une seule espèce de matière et qu'on considère, en conséquence, comme des *corps simples* (p. 4). En se combinant entre eux ils forment une multitude innombrable de *corps composés*, renfermant deux ou un plus grand nombre d'éléments. Pour distinguer tous ces corps les uns des autres, il est nécessaire de donner un nom à chacun d'eux, car chacun constitue une espèce distincte.

Quant aux corps simples, leurs noms sont choisis au hasard et rappellent, dans certains cas, quelque propriété saillante de la substance qu'ils désignent. Il en était de même, autrefois, pour les corps composés : aucune règle précise ne servait de base à leur nomenclature. De là une complication dans les mots qui embarrassait l'exposition des idées, et souvent, pour une seule et même substance, une synonymie dont le moindre inconvénient était de fatiguer inutilement la mémoire. Aussi les chimistes ont-ils senti la nécessité de créer une nomenclature régulière, applicable aux corps composés, et propre à rappeler leur composition. Tel est le principe de la nomenclature française, œuvre de Guyton de Morveau, qui fut secondé par Lavoisier, Berthollet et Fourcroy. Cette nomenclature, à laquelle les progrès de la science ont apporté de légères modifications, est encore en usage aujourd'hui.

Indépendamment de ce langage, dont nous allons exposer les règles, les chimistes ont adopté une notation écrite qui exprime, sous une forme concise, la composition atomique des corps. Le nom de chaque corps simple est exprimé par un symbole qui en représente l'atome. Ce symbole est une lettre, l'initiale du nom du corps simple. Ainsi H représente 1 atome d'hydrogène pesant 1, O représente 1 atome d'oxygène pesant 16. En combinant ces symboles entre eux, il est facile de représenter d'une manière précise la composition atomique des corps composés. De cette combinaison résultent les *formules chimiques*. Berzelius en a introduit l'usage dans la science.

Nous donnons, dans le tableau suivant, les noms des corps simples

hui connus. Nous y joignons leurs poids atomiques, et les s ou signes abrégés par lesquels on est convenu de repré- ›s atomes des corps simples.

›MS ÉMENTS.	SYMBOLES.	POIDS ATOMI-QUES.	NOMS DES ÉLÉMENTS.	SYMBOLES.	POIDS ATOMI-QUES.
um. . . .	Al	27	Mercure.	Hg	200
ne.	Sb	122	Molybdène.	Mo	96
. . . . .	Ag	108	Nickel.	Ni	59
. . . . .	As	75	Niobium.	Nb	94
. . . . .	Az	14	Or.	Au	197
. . . . .	Ba	137	Osmium.	Os	199,2
. . . . .	Bi	210	Oxygène.	O	16
. . . . .	Bo	11	Palladium.	Pd	106,6
. . . . .	Br	80	Phosphore.	Ph	31
n.	Cd	112	Platine.	Pt	197,5
. . . . .	Ca	40	Plomb.	Pb	207
. . . . .	C	12	Potassium.	K	39,1
. . . . .	Ce	92	Rhodium.	Rh	104,4
. . . . .	Cs	133	Rubidium.	Rb	85,4
. . . . .	Cl	35,5	Ruthénium. . . .	Ru	104,4
. . . . .	Cr	53,5	Sélénium	Se	79,5
. . . . .	Co	59	Silicium.	Si	28
. . . . .	Cu	63,5	Sodium.	Na	23
m.	Di	96	Soufre.	S	32
. . . .	Er	112,6	Strontium.	Sr	87,5
. . . . .	Sn	118	Tantale.	Ta	182
. . . . .	Fe	56	Tellure.	Te	129
. . . . .	Fl	19	Thallium.	Tl	204
m.	Gl	14	Thorium.	Th	234
ne.	H	1	Titane.	Ti	50
. . . . .	I	127	Tungstène. . . .	W	184
. . . . .	In	113,4	Uranium.	Ur	120
. . . . .	Ir	198	Vanadium.	V	51,37
e.	La	96	Yttrium.	Y	64,4
. . . . .	Li	7	Zinc.	Zn	65,2
m. . . .	Mg	24	Zirconium.	Zr	67
se.	Mn				

s grand nombre de ces corps simples possèdent certaines ės physiques qui les caractérisent comme *métaux*. Ils sont , doués d'un éclat particulier qu'on nomme métallique, et lisparaît pas sous le *brunissoir*. Ils sont bons conducteurs *aleur et de l'électricité.*

D'autres corps simples, en plus petit nombre, sont dépourvus de ces propriétés. On les a nommés *métalloïdes*. Parmi ces derniers on compte les corps suivants :

HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	BORE	SILICIUM
—	SOUFRE	PHOSPHORE		CARBONE
FLUOR	SÉLÉNIUM	ARSENIC		
CHLORE	TELLURE	ANTIMOINE		
BROME		[BISMUTH]		
IODE				

Au point de vue théorique cette distinction n'offre pas une grande valeur, car il est impossible de tracer la limite exacte qui sépare les métaux des métalloïdes.

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS. Le principe de la nomenclature française est d'indiquer par les noms la composition des combinaisons chimiques. Parmi ces dernières, les plus nombreuses et les plus importantes sont les combinaisons renfermant de l'oxygène Elle sont binaires ou ternaires, c'est-à-dire que l'oxygène y est combiné avec un seul ou avec 2 éléments.

Corps oxygénés binaires. — Considérons d'abord les corps oxygénés les plus simples, c'est-à-dire ceux qui résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre corps simple, métalloïde ou mé-

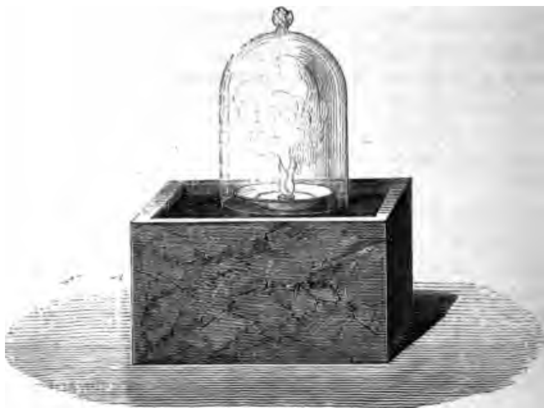


Fig. 8.

tal. Ces combinaisons constituent les *acides anhydres* ou *anhydrides et les oxydes*. Les acides anhydres résultent généralement de l'union

nétalloïde avec l'oxygène : les oxydes, qu'on nomme métalli-
se forment par la combinaison d'un métal avec l'oxygène.
ériences. 1° Dans une capsule flottant sur le mercure on a
uit un morceau de phosphore. On y met le feu et on recouvre
ôt la capsule d'une cloche de verre. Le phosphore brûle et ré-
des vapeurs épaisses qui vont se condenser en flocons blancs
s parois de la cloche. Ce corps résulte de la combinaison du
hore avec l'oxygène : c'est l'*acide phosphorique anhydre* ou
ride phosphorique.
Ju'on chauffe du plomb à l'air et qu'on le maintienne en fusion
nt quelque temps, on verra sa surface brillante se ternir et se
rrir de pellicules grises, qui finiront par se convertir en une
ère jaune. Ce corps s'est formé par la combinaison de l'oxygène
e plomb. C'est l'*oxyde de plomb* ou *oxyde plombique.*
s de telles combinaisons peuvent s'effectuer en diverses pro-
ns, ainsi que nous l'avons vu. Un atome d'un corps peut s'unir
, 3 atomes d'oxygène, et les noms des composés ainsi formés
it indiquer le degré d'oxydation. Prenons des exemples.
soufre forme, avec l'oxygène, deux combinaisons : l'une ren-
, pour 1 atome de soufre, 2 atomes d'oxygène ; l'autre renferme,
l atome de soufre, 3 atomes d'oxygène. On les désigne par les
suivants : anhydride sulf*ureux* ou acide sulf*ureux* anhydre,
ride sulfu*rique* ou acide sulfu*rique* anhydre.
s la notation écrite, on les représente par les symboles


SO^2


SO^3,

xpriment leur composition atomique.
voit que le degré d'oxydation est marqué par la terminaison
x ou *ique*, de l'adjectif qui est ajouté au nom générique *anhy-*
et qui indique l'espèce.
s mêmes principes sont applicables à la nomenclature des *oxydes*.
nsi le mercure forme, avec l'oxygène, deux combinaisons :
première renferme, pour 2 atomes de mercure, 1 atome d'oxy-

seconde, pour 1 atome de mercure, 1 atome d'oxygène.
n les désigne par les noms et les symboles suivants :

Oxyde mercureux.	Hg^2O
Oxyde mercu*rique*.	Hg O

On emploie quelquefois les dénominations de *protoxyde*, de *sesquioxyde*, de *bioxyde*.

Ainsi on nomme :

Protoxyde la combinaison de 1 atome de métal	avec	1 atome d'oxygène
Sesquioxyde. . . . . 2 atomes.		3 atomes d'oxygène
Bioxyde. . . . . 1 atome.		2 atomes d'oxygène

Il est donc facile de comprendre la signification des noms et des symboles suivants :

Protoxyde de manganèse.	$Mn\,O$
Sesquioxyde de manganèse.	Mn^2O^3
Bioxyde de manganèse	$Mn\,O^2$

Souvent on désigne sous le nom de *peroxyde* l'oxyde le plus riche en oxygène.

Acides hydratés et hydrates métalliques. — Les composés oxygénés que nous venons de considérer peuvent s'unir à l'eau pour former des combinaisons plus complexes, qui sont ternaires, c'est-à-dire qui renferment 3 éléments. En effet, aux 2 éléments du composé oxygéné vient s'ajouter, indépendamment de l'oxygène de l'eau, un troisième élément, son hydrogène.

Les *acides hydratés* résultent de la fixation de l'eau sur les acides anhydres.

Expérience. Ce corps blanc, qui se présente en houppes soyeuses, constitue l'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre, SO^3. Il est fort volatil, et aussitôt que j'ouvre le flacon qui le renferme, sa vapeur, rencontrant l'air humide, forme d'épaisses vapeurs blanches. J'en projette une petite quantité dans l'eau. L'anhydride disparaît aussitôt en se combinant avec ce liquide. Telle est l'énergie de cette réaction, que la chaleur dégagée donne lieu à une production de vapeur d'eau, laquelle se formant et se condensant subitement au milieu d'une masse liquide plus froide, occasionne un bruit particulier, une espèce de sifflement. L'anhydride sulfurique s'étant ainsi dissous dans l'eau, la solution présente une forte réaction acide. Elle renferme l'acide sulfurique hydraté, le vrai acide sulfurique, le composé connu depuis si longtemps sous le nom d'huile de vitriol.

Nous pouvons essayer de représenter cette réaction dans le lan-

abrégé des formules, qui expriment, avec tant de précision, la
osition atomique des corps. Celle de l'anhydride sulfurique est
sentée par la formule



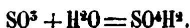
$$SO^3,$$

de l'eau par la formule



$$H^2O.$$

donc l'acide sulfurique hydraté résulte de l'addition de tous
éments de l'eau à ceux de l'anhydride sulfurique, celui-ci de-
enfermer

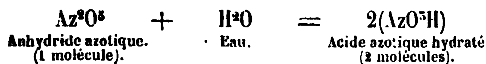


$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2.$$

:i est une *équation chimique*, et l'on voit que les deux termes
remier membre expriment la composition atomique des corps
éagissent, et que l'unique terme du second membre donne celle
oduit de la réaction. Une telle équation est en quelque sorte un
te d'atomes, et la somme de tous les atomes inscrits au pre-
membre de l'équation doit *balancer* exactement la somme de
ceux inscrits au second.

is poursuivons l'exposition de réactions analogues à la précé-
: et précisons-les dans le langage des mots et dans celui des
oles.

connaît un acide azotique anhydre, ou anhydride azotique. Il
te de l'union de l'azote avec l'oxygène et sa composition atomi-
st représentée par la formule Az^2O^5. En s'unissant à l'eau, il
: l'acide azotique hydraté, qui est le véritable acide azotique :



$$\underset{\substack{\text{Anhydride azotique.}\\ \text{(1 molécule).}}}{Az^2O^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Acide azotique hydraté}\\ \text{(2 molécules).}}}{2(AzO^3H)}$$

: exemples, que nous pourrions multiplier, donnent une idée
constitution des acides hydratés, c'est-à-dire des acides propre-
dits ou normaux, qui sont des composés ternaires. Les règles
ious avons exposées pour la nomenclature des anhydrides s'ap-
ent d'ailleurs à la nomenclature des acides. On dit acide *phos-
que*, acide *phosphoreux*. L'acide *hypophosphoreux* est un acide
iosphore moins riche en oxygène que l'acide phosphoreux.

s *hydrates métalliques* résultent de la fixation de l'eau sur les
es métalliques. Tout le monde sait qu'un morceau de chaux
arrosé *d'eau, s'échauffe, augmente* de volume, se fendille et

finit par se convertir en une poudre blanche impalpable qui constitue la chaux éteinte, combinaison de chaux et d'eau. Or la chaux vive est l'oxyde d'un métal qu'on nomme calcium. En s'emparant des éléments de l'eau, elle forme un composé ternaire de calcium, d'hydrogène et d'oxygène; c'est la chaux hydratée ou l'hydrate de calcium.



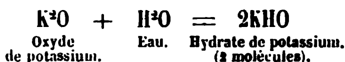
$$\underset{\text{Oxyde de calcium.}}{CaO} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Hydrate de calcium.}}{CaO^2H^2}$$

Le métal potassium, radical de la potasse, donne avec l'oxygène un oxyde qui renferme, pour 1 atome d'oxygène, 2 atomes de potassium. La composition de ce corps est donc représentée par la formule



$$K^2O.$$

Il s'unit à l'eau avec une énergie extrême et forme avec elle un hydrate de potassium, qui est la potasse caustique :



$$\underset{\text{Oxyde de potassium.}}{K^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Hydrate de potassium. (2 molécules).}}{2KHO}$$

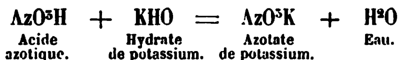
Sels. — Les sels résultent de l'action des acides sur les oxydes ou sur les hydrates métalliques.

Expérience. Reprenons, en la modifiant, une expérience que nous avons déjà décrite (page 17).

Ce liquide est de l'acide azotique étendu d'eau. J'y verse quelques gouttes de sirop de violettes, qui rougit immédiatement. Ce second liquide est une solution étendue de potasse caustique. Le sirop de violettes que j'y laisse tomber prend immédiatement une teinte verte.

Je verse maintenant goutte à goutte, cette dernière liqueur, qui est alcaline, dans la liqueur acide en agitant celle-ci continuellement, et il arrive un moment où la teinte rouge disparaît pour faire place à la couleur violette du sirop. La liqueur est maintenant *neutre.* Elle ne renferme ni acide azotique libre ni potasse. Tous deux ont disparu comme tels. Ils se sont neutralisés réciproquement en perdant, le premier, sa saveur acide, le second, sa causticité extrême. Ils ont donné naissance à un corps dont la saveur est salée, fraîche et qui ne manifeste aucune action sur les couleurs *végétales. C'est un* sel neutre qui s'est formé. On le nomme azotate

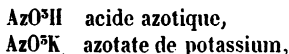
le potassium. C'est le nitre ou salpêtre des anciens chimistes. Il n'est oint l'unique produit de la réaction. De l'eau s'est formée en même emps que lui, et si nous voulons saisir le phénomène tout entier, ous représenterons la réaction par l'équation suivante :



$$AzO^3H + KHO = AzO^3K + H^2O$$

Acide azotique. Hydrate de potassium. Azotate de potassium. Eau.

On le voit, le sel azotate de potassium est un composé ternaire emblable, dans sa constitution, à l'acide azotique lui-même. En omparant les deux formules :



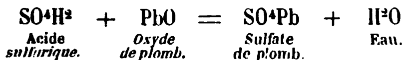
AzO^3H acide azotique,
AzO^3K azotate de potassium,

n voit qu'elles diffèrent en cela seulement, que K tient dans la seonde la place occupée par H dans la première. On peut donc dire ue l'azotate de potassium représente, en quelque sorte, de l'acide otique hydraté, dont l'hydrogène a été remplacé par une quantité uivalente de métal. Et cette définition s'applique à la classe entière s composés dont il s'agit. Un sel représente un acide hydraté dont ydrogène a été remplacé, en totalité ou en partie, par une quantité uivalente de métal.

Les acides hydratés constituent, en quelque sorte, des sels d'hyogène : ils sont neutralisés lorsque cet hydrogène est remplacé r un métal. L'acide ou sel d'hydrogène devient alors sel de métal sel métallique. Au point de vue de la théorie, un acide hydraté donc un composé du même ordre qu'un sel, et si, en fait, ces rps sont séparés par de si grandes différences de propriétés, cela dû à la nature de la base. Quelle différence, en effet, entre le hydrogène et les métaux !

Nous avons vu un sel se former par l'action d'un acide hydraté cide azotique) sur un hydrate métallique (la potasse). Les oxydes ydres eux-mêmes donnent des sels en réagissant sur les acides.

Expérience. De l'oxyde de plomb jaune que je fais digérer avec de ide sulfurique étendu d'eau, se convertit en une poudre blanche oluble, qui est du sulfate de plomb. C'est un sel, et il n'est point nique produit de la réaction, car de l'eau s'est formée en même nps que lui :



$$SO^4H^2 + PbO = SO^4Pb + H^2O$$

Acide *sulfurique.* *Oxyde de plomb.* *Sulfate de plomb.* Eau.

Enfin, parmi les autres modes de formation des sels, il en
un qui est digne d'intérêt et dont nous donnerons une idée
l'exemple suivant :

L'anhydride sulfurique, ou acide sulfurique anhydre, se com
directement et énergiquement avec la baryte ou oxyde de bar
et de cette addition de tous les éléments de l'anhydride à tou
éléments de l'oxyde résulte un sel, le sulfate de baryum :



$$SO^3 + BaO = SO^3.BaO \text{ ou } SO^4Ba.$$

Mais que ce sel prenne naissance dans ces conditions ou par
tion de l'acide sulfurique hydraté, si on le compare à ce de
acide, on voit qu'il n'en diffère que par la substitution de Ba à

SO^4H^2 acide sulfurique, sulfate d'hydrogène,
SO^4Ba sulfate de baryum.

Les réactions que nous venons d'étudier et qui indiquent
principaux modes de formation des sels, sont de nature à pré
la définition que nous avons donnée plus haut, en disant que le
dérivent des acides par la substitution d'un métal à l'hydrogè
ceux-ci. La nomenclature elle-même définit et consacre ces rapp
Le sel prend le nom de l'acide et ce nom marque le genre.
distinguer les sels formés par un même acide, on fait suivre le
générique du nom du métal qui marque l'espèce.

Ainsi	l'acide sulfurique donne des	sulfates.
	l'acide azotique.	azotates.
	l'acide perchlorique. . . .	perchlorates.
	l'acide sulfureux.	sulfites.
	l'acide hyposulfureux. .	hyposulfites.

A ces noms génériques on ajoute les noms des métaux qui en
dans la composition des sels et qui les spécifient, en quelque s
On dit :

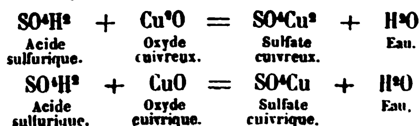
Sulf*ate* de potassium, de fer, de cuivre, de plomb, etc.;

Sulf*ite* de sodium ;

Azot*ate* de potassium, de baryum, de mercure, etc.

Mais nous savons qu'un seul et même métal peut former,
l'oxygène, divers degrés d'oxydation. Ces différents oxydes, en
gissant sur un seul et même acide, donnent naissance à divers
Ainsi on obtient deux sulfates différents, suivant qu'on fait

ide sulfurique l'oxyde cuivreux ou l'oxyde cuivrique (p. 40).



facile de distinguer ces deux sels l'un de l'autre en ajoutant tantif sulfate, les adjectifs *cuivreux* ou *cuivrique*. On dit de sulfate mercur*eux* et sulfate mercur*ique*; sulfate ferr*eux* et ferr*ique*.

léveloppements qui précèdent donnent une idée suffisante, moment, de la constitution et de la nomenclature des sels, mpléterons cet exposé dans la suite de cet ouvrage.

enclature des composés non oxygénés. — Les mé-s autres que l'oxygène peuvent se combiner entre eux ou métaux. Pour désigner de telles combinaisons, on fait suivre de l'un des corps, terminé en *ure* de celui de l'autre. Le marque le genre, le second l'espèce. Ainsi les combinaisons taux avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, c, le carbone se nomment chlor*ures*, brom*ures*, iod*ures*, , phosph*ures*, arséni*ures*, carb*ures*. On dit chlorure de so-romure de potassium, iodure de plomb, arséniure de zinc, de fer.

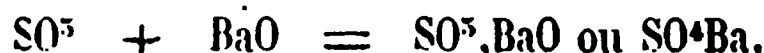
un métalloïde, tel que le chlore ou le soufre, peut former l'oxygène, plusieurs composés avec un seul et même métal. s composés 1 atome de métal s'unit à 1 ou 2 atomes de à 1, 3, 5 atomes de chlore, ou encore à 2 ou 4 atomes de Cette composition atomique est exprimée par les noms et les s suivants :

Monosulfure de fer.	FeS
Disulfure de fer..	FeS^2
Trichlorure de phosphore.	$PhCl^3$
Pentachlorure de phosphore.	$PhCl^5$
Dichlorure d'étain..	$SnCl^2$
Tétrachlorure d'étain.	$SnCl^4$
Trichlorure d'antimoine.	$SbCl^3$
Pentachlorure d'antimoine..	$SbCl^5$

eut aussi distinguer les divers chlorures ou sulfures d'un seul ne métal *en ajoutant au nom* de ce dernier les terminaisons

Enfin, parmi les autres modes de formation des sels, il en est un qui est digne d'intérêt et dont nous donnerons une idée par l'exemple suivant :

L'anhydride sulfurique, ou acide sulfurique anhydre, se combine directement et énergiquement avec la baryte ou oxyde de baryum, et de cette addition de tous les éléments de l'anhydride à tous les éléments de l'oxyde résulte un sel, le sulfate de baryum :



$$SO^3 + BaO = SO^3,BaO \text{ ou } SO^4Ba.$$

Mais que ce sel prenne naissance dans ces conditions ou par l'action de l'acide sulfurique hydraté, si on le compare à ce dernier acide, on voit qu'il n'en diffère que par la substitution de Ba à H².

SO^4H^2 acide sulfurique, sulfate d'hydrogène,
SO^4Ba sulfate de baryum.

Les réactions que nous venons d'étudier et qui indiquent les principaux modes de formation des sels, sont de nature à préciser la définition que nous avons donnée plus haut, en disant que les sels dérivent des acides par la substitution d'un métal à l'hydrogène de ceux-ci. La nomenclature elle-même définit et consacre ces rapports. Le sel prend le nom de l'acide et ce nom marque le genre. Pour distinguer les sels formés par un même acide, on fait suivre le nom générique du nom du métal qui marque l'espèce.

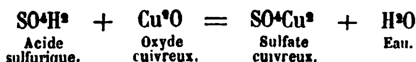
Ainsi l'acide sulfurique donne des		sulfates.
	l'acide azotique.	azotates.
	l'acide perchlorique. . . .	perchlorates.
	l'acide sulfureux.	sulfites.
	l'acide hyposulfureux. .	hyposulfites.

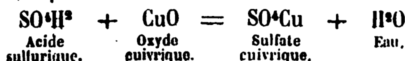
A ces noms génériques on ajoute les noms des métaux qui entrent dans la composition des sels et qui les spécifient, en quelque sorte. On dit :

Sulf*ate* de potassium, de fer, de cuivre, de plomb, etc.;
Sulf*ite* de sodium;
Azot*ate* de potassium, de baryum, de mercure, etc.

Mais nous savons qu'un seul et même métal peut former, avec l'oxygène, divers degrés d'oxydation. Ces différents oxydes, en *réagissant* sur un seul et même acide, donnent naissance à divers sels. *Ainsi on obtient* deux sulfates différents, suivant qu'on fait agir

cide sulfurique l'oxyde cuivreux ou l'oxyde cuivrique (p. 40).





facile de distinguer ces deux sels l'un de l'autre en ajoutant stantif sulfate, les adjectifs *cuivreux* ou *cuivrique*. On dit de sulfate mercur*eux* et sulfate mercur*ique*; sulfate ferr*eux* et ferr*ique*.

léveloppements qui précèdent donnent une idée suffisante, moment, de la constitution et de la nomenclature des sels, mpléterons cet exposé dans la suite de cet ouvrage.

enclature des composés non oxygénés. — Les més autres que l'oxygène peuvent se combiner entre eux ou métaux. Pour désigner de telles combinaisons, on fait suivre de l'un des corps, terminé en *ure* de celui de l'autre. Le marque le genre, le second l'espèce. Ainsi les combinaisons aux avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, c, le carbone se nomment chlor*ures*, brom*ures*, iod*ures*, , phosph*ures*, arséni*ures*, carb*ures*. On dit chlorure de soromure de potassium, iodure de plomb, arséniure de zinc, de fer.

un métalloïde, tel que le chlore ou le soufre, peut former, l'oxygène, plusieurs composés avec un seul et même métal. s composés 1 atome de métal s'unit à 1 ou 2 atomes de à 1, 3, 5 atomes de chlore, ou encore à 2 ou 4 atomes de Cette composition atomique est exprimée par les noms et les s suivants :

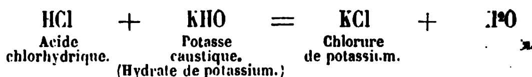
Monosulfure de fer	FeS
Disulfure de fer	FeS^2
Trichlorure de phosphore	$PhCl^3$
Pentachlorure de phosphore	$PhCl^5$
Dichlorure d'étain	$SnCl^2$
Tétrachlorure d'étain	$SnCl^4$
Trichlorure d'antimoine	$SbCl^3$
Pentachlorure d'antimoine	$SbCl^5$

eut aussi distinguer les divers chlorures ou sulfures d'un seul e métal *en ajoutant au nom* de ce dernier les terminaisons

eux ou *ique*. Ainsi on dit chlorure ferr*eux*, chlorure ferr*ique*, chlorure stann*eux*, chlorure stann*ique*, chlorure mercur*eux*, chlorure mercur*ique*.

Les combinaisons du chlore, du brome, de l'iode, etc., avec l'hydrogène, sont des acides : elles échangent facilement leur hydrogène contre un métal pour former des composés analogues aux sels oxygénés et qui constituent les *sels haloïdes* de Berzelius.

Expérience. Ce liquide fumant est une solution aqueuse concentrée d'une combinaison de chlore et d'hydrogène qu'on nomme *acide chlorhydrique*. Je le verse avec précaution dans une solution concentrée de potasse caustique. Aussitôt je vois apparaître un précipité blanc formé par de petits cristaux et offrant l'aspect d'un sel. C'est du chlorure de potassium. Il s'est formé en vertu de la réaction suivante, qui a donné lieu à un dégagement de chaleur :



$$HCl + KHO = KCl + H^2O$$

Acide chlorhydrique. — Potasse caustique. (Hydrate de potassium.) — Chlorure de potassium. — Eau.

Les combinaisons hydrogénées du brome, de l'iode, du fluor, du soufre, etc., possèdent des propriétés analogues. On les nomme :

Acide bromhydrique	HBr
Acide iodhydrique	HI
Acide fluorhydrique	HFl
Acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré	H^2S

Les chlorures peuvent se combiner entre eux. Il en est de même des bromures, iodures, sulfures, etc. Si dans une solution concentrée de chlorure platinique je verse une solution de chlorure de potassium, je vois apparaître un précipité jaune qui constitue une combinaison des deux chlorures. C'est le chlorure double de platine et de potassium, ou chloro-platinate de potassium.

Il existe de même des sulfures doubles formés par l'union de deux sulfures simples. De telles combinaisons constituent ce qu'on nomme des *sulfo-sels*, des *chloro-sels*, etc.

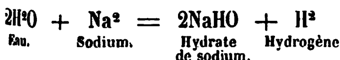
Alliages et amalgames. — Les combinaisons des métaux entre eux portent le nom d'*alliages*. On nomme *amalgames* les alliages du mercure, c'est-à-dire les combinaisons de ce métal liquide avec un autre métal.

HYDROGÈNE

Densité rapportée à l'air	0.0693
Poids de l'atome H (poids de 1 vol. d'hydrogène pris pour unité)	1
Poids de la molécule HH (poids de 2 vol.)	2

Ce corps a été découvert, en 1766, par le physicien anglais Cavendish. Il constitue un des éléments de l'eau ; de là le nom d'hydrogène qui lui a été donné par Lavoisier.

Expérience. 1° Dans une éprouvette remplie de mercure on fait passer un petit morceau de sodium qui s'élève rapidement au sommet ; puis on introduit de l'eau (*fig.* 9). A l'instant où le sodium arrive au contact de ce liquide, on observe un vif dégagement de gaz ; c'est l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. La réaction qui le met en liberté est exprimée par l'équation suivante :



$$2H^2O + Na^2 = 2NaHO + H^2$$

Eau. Sodium. Hydrate de sodium. Hydrogène.

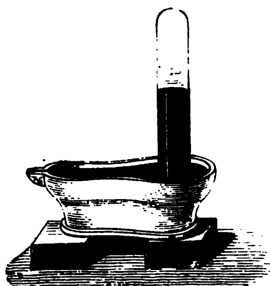
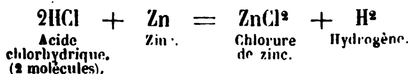


Fig. 9.

Qu'on renverse l'éprouvette qui renferme le gaz et qu'on approche rapidement de l'orifice une bougie allumée, on verra apparaître une flamme pâle. Un papier de tournesol rouge, que l'on plonge dans l'eau contenue dans l'éprouvette, à la surface du mercure, prendra immédiatement une teinte bleue, et ce changement de teinte est produit par l'hydrate de sodium ou soude caustique que cette eau tient en dissolution.

2° Dans une large éprouvette à pied (*fig.* 10), j'introduis du zinc laminé, coupé en petits morceaux, et j'y verse ensuite de l'acide chlorhydrique ; une vive effervescence se manifeste immédiatement, et si, au bout de quelques instants, j'approche de l'orifice de l'éprouvette une bougie allumée, le torrent d'hydrogène qui se dégage s'enflamme. Cet hydrogène provient de la décomposition de l'acide chlorhydrique par le zinc qui se convertit en chlorure.



$$2HCl + Zn = ZnCl^2 + H^2$$

Acide chlorhydrique (2 molécules). Zinc. Chlorure de zinc. Hydrogène.

Préparation. — Pour obtenir de grandes quantités d'hydrogène, les chimistes mettent à profit une réaction analogue à la précédente. Ils décomposent par le zinc l'acide sulfurique étendu d'eau.

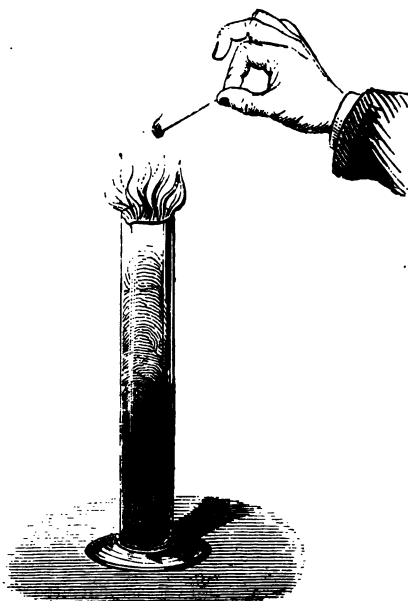
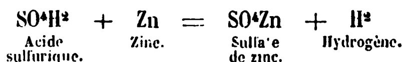


Fig. 10.

Dans un flacon à deux tubulures, rempli d'eau aux trois quarts, on introduit du zinc laminé et coupé en petits morceaux ; on ajoute ensuite par un tube à entonnoir de l'acide sulfurique par petites quantités (*fig.* 11). La réaction commence aussitôt, et il se dégage de l'hydrogène. Lorsque l'air du flacon est entièrement chassé, on recueille le gaz dans des éprouvettes ou dans des flacons remplis d'eau.

Dans cette expérience, on voit le zinc disparaître et se dissoudre dans le liquide, en donnant lieu à un dégagement de chaleur, et il arrive souvent, si le liquide est suffisamment concentré, qu'il se forme, par le refroidissement, des cristaux incolores, qui sont du sulfate de zinc ou vitriol blanc. Ce sel est avec l'hydrogène l'unique produit de la réaction du zinc pur sur l'acide sulfurique très-étendu d'eau.



$$SO^4H^2 + Zn = SO^4Zn + H^2$$

Acide sulfurique. — Zinc. — Sulfate de zinc. — Hydrogène.

Propriétés physiques. — L'hydrogène est un gaz incolore ; il est sans odeur lorsqu'il est pur. C'est le plus léger de tous les corps. *Sa densité est égale à 0,0693* ; cela veut dire que si un vol. d'air

pèse 1, un vol. d'hydrogène, mesuré dans les mêmes conditions de température et de pression, ne pèse que 0,0693. L'hydrogène est donc 14,44 fois plus léger que l'air. Le poids de 1 litre d'hydrogène, à 0° et sous la pression normale, est égal à 0^{gr},0894. Au lieu de rapporter les densités des gaz et des vapeurs à celles de l'air, il est bien préférable de les rapporter à celle de l'hydrogène prise pour unité (p. 27).

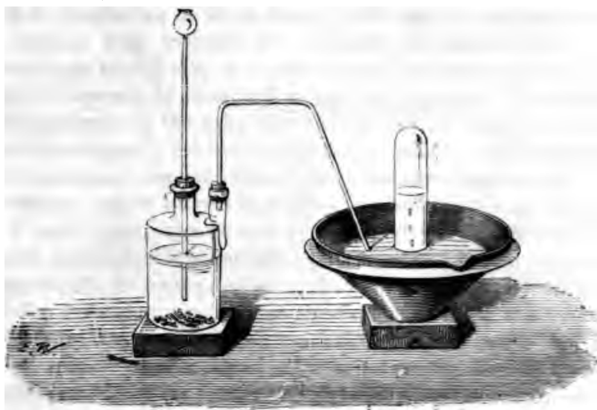


Fig. 11.

L'hydrogène traverse avec une grande facilité les membranes végétales ou animales, ou des plaques poreuses imperméables à l'eau. On ne peut le conserver dans un vase en verre qui présenterait une fente, même très-serrée ; il passerait à travers celle-ci bien plus facilement que l'air lui-même. On exprime cela en disant que l'hydrogène est un gaz très-diffusible. C'est aussi, d'après M. Magnus, le seul gaz qui soit doué d'une conductibilité appréciable pour la chaleur. Il se rapproche ainsi des métaux bons conducteurs de la chaleur. Tenant compte de ses caractères physiques et de l'ensemble de ses propriétés chimiques, Faraday a pu affirmer depuis longtemps le caractère métallique de l'hydrogène.

Parmi les propriétés physiques de l'hydrogène il faut noter la remarquable faculté qu'il possède de passer au travers de plaques de fer ou de platine portées à de hautes températures. (H. Sainte-Claire Deville et Troost.) *On sait qu'il s'échappe assez rapidement au tra-*

vers des feuilles minces de caoutchouc. D'après Graham, cette propriété serait en rapport avec celle que possèdent certains corps solides, et particulièrement des métaux tels que le fer, le platine, le palladium, de condenser le gaz hydrogène. Cet éminent chimiste a désigné ce phénomène sous le nom d'*occlusion* de l'hydrogène par les métaux. Entre tous le palladium se distingue par l'énergie avec laquelle il absorbe l'hydrogène. Il peut en condenser jusqu'à 900 fois son volume. Pour charger d'hydrogène un fil de palladium, on dispose ce dernier dans un voltamètre, de manière qu'il constitue le pôle négatif d'une petite pile de Bunsen, le pôle positif étant formé par un gros fil de platine. Lorsqu'on fait passer le courant, l'hydrogène qui se dégage au pôle négatif (voy. page 68) se condense dans le palladium. On voit alors ce métal éprouver des changements frappants. Son volume augmente, sa densité diminue, mais son éclat métallique persiste, ainsi que, jusqu'à un certain degré, sa ténacité et sa conductibilité électrique; il devient en outre magnétique. Il se forme ainsi une sorte d'alliage de palladium et d'hydrogène, alliage qui contient environ 20 volumes de palladium pour 1 vol. d'hydrogène réduit à l'état solide. La densité de ce dernier, rapportée à celle de l'eau, est, d'après les déterminations de MM. Troost et Hautefeuille, égale à 0,62 : elle est un peu plus élevée que celle du lithium. Insistant sur le caractère métallique de l'hydrogène ainsi allié au platine, Graham a proposé de le nommer *hydrogenium*.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène est un gaz combustible, et le produit de sa combustion est l'eau.

Expériences. 1° Une bougie allumée que je fais pénétrer dans une éprouvette (*fig.* 14) remplie de gaz hydrogène l'enflamme au contact de l'air; elle s'éteint lorsqu'elle arrive dans l'atmosphère du gaz.

L'hydrogène est donc inflammable et incapable d'entretenir par lui-même la combustion.

2° Dans le flacon A, on a introduit de l'eau, du zinc et de l'acide sulfurique (*fig.* 12) Le gaz hydrogène qui s'en dégage traverse le tube CB, qui est rempli de chlorure de calcium, et, après s'être desséché au contact de cette substance très-avide d'eau, s'échappe par la pointe effilée du tube *a*. En approchant une allumette de ce jet d'hydrogène, je le vois s'enflammer et brûler avec une flamme pâle. Je fais descendre une cloche bien sèche D jusqu'au-dessous de l'orifice du tube, et je vois les parois de la cloche qui entourent le *jet de gaz enflammé* se couvrir d'une sorte de rosée, dont les gout-

lettes vont se réunir bientôt et ruisseler vers le bord. C'est de au, et elle s'est formée par la combustion de l'hydrogène, c'est-dire par sa combinaison avec l'oxygène de l'air.

3° Pour allumer le jet de gaz hydrogène, il suffit d'en approcher ne mèche d'amiante, dont l'extrémité a été trempée dans du noir

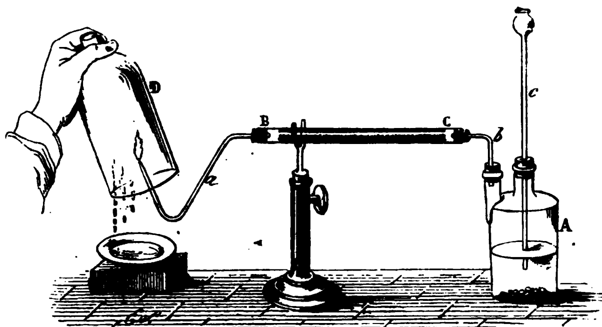


Fig. 12.

platine, qui est du platine très-divisé. On voit d'abord ce corps ugir, puis mettre le feu au gaz.

4° Une éprouvette remplie de z hydrogène peut être tenue ver-alement sans que le gaz s'é-appe rapidement par l'ouverture férieure. Si je l'incline, il débor-ra et s'élèvera dans l'air en rai-1 de sa légèreté. Je puis le rece-ir dans une seconde éprouvette nue verticalement au-dessus de première, que j'incline de plus plus (*fig.* 13). Les deux éprou-ttes étant renversées l'une sur utre, bord à bord, je constate le ssage du gaz dans l'éprouvette périeure en approchant de celle-une bougie allumée (*fig.* 14) : la combustion du gaz hydrogène effectue avec bruit, c'est-à-*dire* avec une faible explosion.

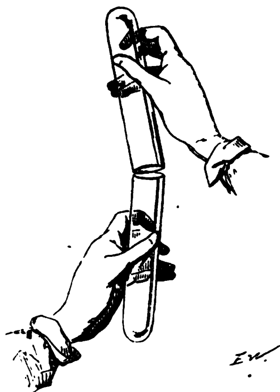


Fig. 13.

5° Elle s'effectue, en rendant un son harmonieux, lorsque ces bruits se succèdent rapidement et à des intervalles réguliers, condition que l'on réalise en faisant brûler le jet d'hydrogène dans un large tube. L'expérience représentée par la figure 15 porte le nom d'*harmonica chimique*.

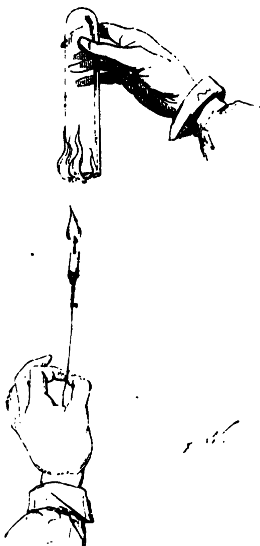


Fig. 14.

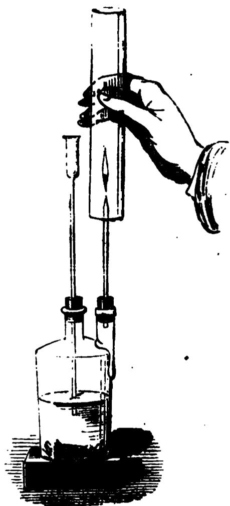


Fig. 15.

Ajoutons que l'hydrogénium, ou hydrogène condensé dans le palladium, paraît se distinguer par ses propriétés chimiques de l'hydrogène gazeux (Graham). Il s'unit, dans l'obscurité, à la température ordinaire au chlore et à l'iode ; cette union directe étant impossible entre l'hydrogène ordinaire et l'iode et ne s'effectuant entre ce même gaz et le chlore que sous l'influence de la lumière, à la température ordinaire. Dans l'état où il est associé au palladium, l'hydrogène paraît donc constituer une modification plus active de l'hydrogène tel que nous le connaissons à l'état gazeux.

OXYGÈNE

Densité rapportée à l'air..	1,1056
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol. O, 1 vol. H pesant 1).	16
Poids de l'atome O (poids de 1 volume)..	16
Poids de la molécule OO (poids de 2 volumes)	32

Découvert par Priestley en 1774.

Expérience. Dans le tube *a* (*fig.* 16) se trouve une solution concentrée de cette poudre blanche, désinfectante, qui est connue sous le nom de chlorure de chaux; j'y introduis une petite quantité de peroxyde de cobalt, combinaison d'oxygène et du métal cobalt, puis je chauffe légèrement. Une vive effervescence se déclare aussitôt, et, si je plonge dans la partie supérieure du tube une allumette que je viens de souffler, mais qui présente encore un point rouge, je constate qu'elle se rallume immédiatement et qu'elle brûle avec un vif éclat. Cet effet est dû à un gaz qui s'est dégagé et qui, selon l'expression de Lavoisier, est éminemment propre à entretenir la combustion.

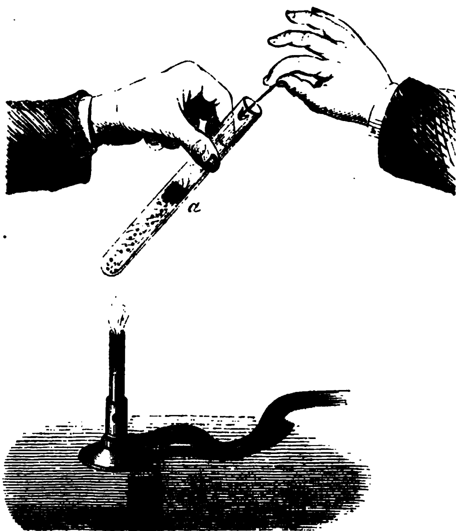
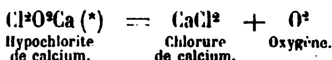


Fig. 16.

C'est le gaz auquel ce grand maître a donné le nom d'oxygène. Il se dégage par une réaction très-simple. Sous l'influence du peroxyde de cobalt, l'hypochlorite de calcium qui est contenu dans le chlorure de chaux se convertit en chlorure de calcium et en oxygène.



$$Cl^2O^2Ca\,(*) = CaCl^2 + O^2$$

Hypochlorite de calcium. — Chlorure de calcium. — Oxygène.

Préparation. — Pour préparer de grandes quantités d'oxygène, on peut employer un procédé analogue au précédent. On chauffe du chlorate de potassium; il se convertit en chlorure et laisse dégager tout son oxygène. Pour faciliter cette décomposition, on peut ajouter au chlorate une petite quantité de peroxyde de manganèse ou d'oxyde de cuivre, dont le rôle, analogue à celui du peroxyde de cobalt dans l'expérience précédente, n'est pas encore complétement éclairci. La décomposition du chlorate est complète si la température est assez élevée; elle est exprimée par l'équation suivante :



$$ClO^3K = KCl + O^3$$

Chlorate de potassium. — Chlorure de potassium. — Oxygène.

On place le chlorate dans une cornue de verre, de manière à la remplir jusqu'au tiers environ; au bec de la cornue on ajoute un tube abducteur qui plonge sous la cuve à eau ou sous la cuve à

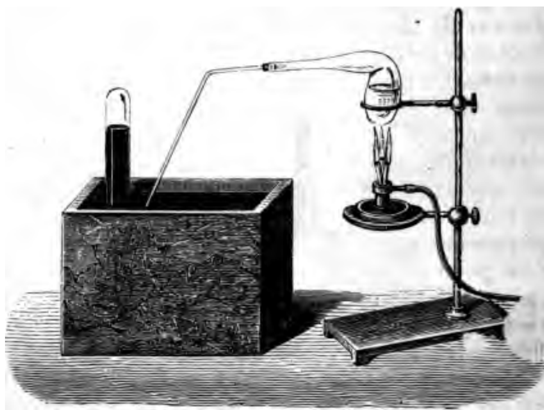


Fig. 17.

mercure (*fig.* 17). On chauffe ensuite la cornue à l'aide d'un fourneau ou d'une lampe à gaz. Le chlorate fond et abandonne bientôt de l'oxygène, qui se dégage avec effervescence. A la fin de l'opéra-

(*) Cl^2O,CaO.

ion, on active le feu pour décomposer en chlorure de potassium t en oxygène une certaine quantité de perchlorate formé par la xation d'une portion de l'oxygène sur du chlorate.

Pour remplir d'oxygène les gazomètres qui sont en usage dans 's laboratoires, on chauffe dans des cornues de grès vernissé un iélange de chlorate de potassium et d'oxyde de cuivre.

On peut aussi chauffer à une forte chaleur rouge du peroxyde de ıanganèse ; il perd par la chaleur le tiers de l'oxygène qu'il ren-'rme et se convertit en oxyde rouge de manganèse.


$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$$
Bioxyde de manganèse — Oxyde rouge de manganèse. — Oxygène.

Récemment M. Tessié du Motay est parvenu à fabriquer l'oxygène bas prix. Son procédé repose sur la formation de manganate de odium, par l'action de l'air sur un mélange chauffé de peroxyde de ıanganèse et de soude et sur la décomposition de ce manganate, ers 450°, sous l'influence de la vapeur d'eau, décomposition qui a 'our effet de remettre en liberté l'oxygène absorbé par le peroxyde e manganèse pour former le manganate de sodium. L'opération 'st continue.

Propriétés physiques. — L'oxygène est un gaz incolore sans 'deur et sans saveur ; il est un peu plus lourd que l'air. Si un vo-ıme d'hydrogène pèse 1, le même volume d'oxygène, mesuré dans es mêmes conditions de température et de pression, pèse 16. C'est e qu'on exprime en disant que la densité de l'oxygène, rapportée celle de l'hydrogène, est égale à 16. Un litre d'oxygène pèse 1gr,437 0° et sous la pression normale.

On regarde l'oxygène comme un gaz permanent, car on n'a pu le iquéf en le soumettant à une température de —110°, sous une 40 atmosphères.

...ène est très-peu soluble dans l'eau. Un litre de ce liquide 'n dissout 0lit,041 ou 41cc à 0°, 0lit,032 ou 32cc à 10°, 0lit,028 ou 28cc ı 20°. Les fractions

0,041
0,032
0,028

'eprésentent *les coefficients de solubilité* de l'oxygène dans l'eau aux températures de 0°, de 10°, de 20°.

Propriétés chimiques. — L'oxygène peut se combiner direc-tement avec la plupart des corps simples, et cette combinaison

s'accomplit souvent avec une telle énergie, qu'il en résulte un vif dégagement de chaleur lumineuse : elle donne lieu à un phénomène de combustion.

Expériences. Dans un ballon rempli d'oxygène (*fig.* 18), je plonge un cône de charbon dont la pointe est rougie au feu, et je vois aussitôt la combustion s'accomplir avec un éclat inaccoutumé. L'oxygène, en se combinant avec le charbon, forme un gaz incolore qui est l'acide carbonique.

Pareillement, le soufre, le phosphore brûlent vivement dans l'oxygène, en donnant naissance, le premier, à un gaz incolore et irritant, l'acide sulfureux anhydre, le second à des fumées épaisses, qui se condensent en flocons blancs d'acide phosphorique anhydre.

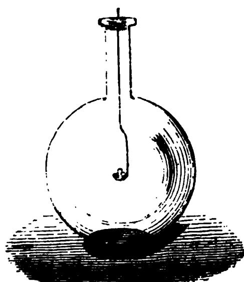


Fig. 18.

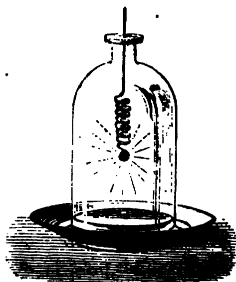


Fig. 19.

Au bout d'un ressort de montre allongé en spirale se trouve fixé un morceau d'amadou que j'allume ; je plonge ensuite rapidement la spirale dans une cloche remplie d'oxygène et reposant sur une assiette couverte d'eau (*fig.* 19). L'amadou brûle énergiquement et porte au rouge le bout de la spirale ; alors commence la combustion du fer lui-même, brillant phénomène qui est accompagné d'un dégagement de chaleur si intense, que l'oxyde de fer formé fond, tombe en gouttes incandescentes qui s'implantent dans l'épaisseur de l'assiette, même après avoir traversé une couche d'eau.

On effectue de même la combustion du métal magnésium ; elle s'accomplit avec un éclat éblouissant et donne lieu à la formation d'une poudre blanche qui est la magnésie ou oxyde de magnésium.

Les expériences précédentes offrent des exemples de *combustions vives.* On y voit des corps solides, tels que le charbon, le fer, le

magnésium, devenir incandescents : c'est le phénomène du feu. On voit aussi des vapeurs, comme celles du phosphore ou du soufre, devenir lumineuses par le fait de leur combinaison avec l'oxygène : c'est le phénomène de la flamme.

Mais le feu et la flamme n'éclatent pas nécessairement lorsqu'un corps se combine avec l'oxygène. Il est vrai que ces combinaisons sont toujours accompagnées d'une production de chaleur; mais souvent cette chaleur n'est point lumineuse, quelquefois même elle est insensible à nos organes.

Ainsi le fer, dont la combinaison avec l'oxygène, au rouge, donne lieu à un brillant phénomène de combustion, peut s'unir avec ce gaz à la température ordinaire, sous l'influence de l'humidité. Il se forme ainsi un oxyde de fer hydraté, qui constitue la rouille.

Mais cette oxydation du fer, qui s'accomplit lentement, produit un faible dégagement de chaleur, et cette chaleur se dissipe immédiatement. De tels phénomènes d'oxydation sont désignés sous le nom de *combustions lentes*.

Le terme combustion serait donc synonyme d'oxydation si nous ne savions, d'un autre côté, que toutes les combinaisons chimiques donnent lieu à une production de chaleur. Que l'on projette du cuivre dans du soufre en ébullition, il se produira une vive incandescence due à la combinaison des deux corps. De même l'antimoine et l'arsenic projetés, en poudre fine, dans une atmosphère de chlore, s'unissent à ce dernier, en donnant lieu à une brillante combustion. On voit que, dans ces cas, la production de chaleur lumineuse est l'effet et le témoin d'une combinaison énergique, mais non pas d'une oxydation.

L'oxygène est un des éléments de l'air; c'est lui qui est la cause et l'agent de toutes les combustions, de toutes les oxydations qui s'accomplissent au sein de l'atmosphère, dans ces phénomènes, c'est lui qui se fixe sur le corps qui brûle, de telle sorte que le produit de la combustion renferme toute la matière pondérable du corps combustible et toute la matière pondérable de l'oxygène (p. 5). Ceci est une des vérités fondamentales de la chimie, et, pour la découvrir, il n'a fallu rien moins que les travaux d'un siècle et demi. La gloire de cette découverte appartient à Lavoisier.

Ses travaux sur la combustion lui ont révélé la vraie nature du phénomène de la respiration. La respiration des animaux est une combustion lente, source de la chaleur animale. Elle donne naissance à du gaz carbonique, *à de l'eau, produits* de l'oxydation complète que

subissent dans l'économie les matières organiques devenues impropres à la vie, et qui renferment toutes du charbon et de l'hydrogène.

La production du gaz carbonique par le fait de la respiration est facile à constater. Que l'on dirige, à l'aide d'un tube introduit dans la bouche, l'air provenant d'une expiration dans de l'eau de chaux, on verra bientôt celle-ci se troubler par suite de la formation du carbonate de chaux insoluble.

OZONE OU PEROXYDE D'OXYGÈNE.

OO^2

Découvert par Schönbein en 1840.

On sait que les décharges répétées d'une bonne machine électrique développent une odeur particulière. Elle est due à la production d'un corps que Schönbein a nommé ozone (de ὄζω, je sens).

Expérience. On mêle dans un mortier du permanganate de potassium avec du bioxyde de baryum, et après l'avoir introduit dans un ballon, on arrose ce mélange avec de l'acide sulfurique. On perçoit immédiatement l'odeur caractéristique de l'ozone, et si l'on plonge dans le col du ballon un papier humide, imprégné d'amidon et d'iodure de potassium (*), on voit le papier bleuir immédiatement. Cet effet est dû à l'ozone qui se dégage.

Ce corps remarquable se forme, en outre, dans les circonstances suivantes :

1° *Par le passage d'étincelles électriques à travers l'oxygène.* Il suffit de faire passer ces étincelles à travers de l'oxygène contenu dans un tube au-dessus d'une solution d'amidon ioduré, pour voir apparaître la coloration bleue (*fig.* 20).

On a remarqué qu'il se produit une plus grande quantité d'ozone lorsque le passage de l'électricité à travers l'oxygène s'effectue, non pas par des étincelles, mais sans lumière, par des décharges obscures (Andrews et Tait, de Babo). L'oxygène sec et pur peut se convertir en ozone dans ces circonstances. Mais, en général, cette conversion ne s'accomplit que partiellement, l'ozone formé demeurant mêlé à

(*) On nomme un tel papier ozonoscopique. Il bleuit par l'action qu'exerce sur l'amidon l'iode mis en liberté par l'ozone. D'après M. Houzeau, il est préférable de se servir d'un papier de tournesol rouge vineux très-sensible, dont la moitié est imprégnée d'iodure de potassium. L'ozone fait bleuir cette dernière moitié, car en décomposant l'iodure de potassium, il met de la potasse en liberté et celle-ci bleuit le papier rougi. Dans ces conditions, l'autre moitié *ne change* pas de couleur, tandis qu'elle passerait au rouge vif sous l'influence *de vapeurs acides*, et au bleu sous l'influence de l'ammoniaque.

d excès d'oxygène. Une contraction se produit au moment ;ène se transforme en ozone. Ces expériences prouvent que st de l'oxygène condensé (Andrews et Tait, de Babo, Soret).

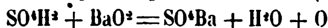
l'électrolyse de l'eau. Lorsqu'on décompose par le courant e de l'eau acidulée, l'oxy- ;agé autour du pôle positif ; de petites quantités d'o- formation de ce corps est : lorsqu'on ajoute à l'eau ıtité assez notable d'acide ıe ou d'acide chromique.



Fig. 20.

ns les oxydations lentes. :roduise dans un grand fla- ɜau et quelques bâtons de ·e, de manière que ceux-ci ıt le niveau du liquide, et ite le tout de temps en .u bout de quelque temps ıère du flacon sera char- e petite quantité d'ozone. s Schönbein, qui a observé l'ozone se produit dans ; oxydations lentes. Ainsi, ı laisse l'essence de téré- à l'air, sous l'influence de ·e solaire, elle s'oxyde lentement, en se résinifiant, et se ı même temps d'une petite quantité d'ozone qu'elle dissout.

la décomposition du bioxyde de baryum par l'acide sulfurique. omposition donne naissance à du sulfate de baryum et à de chargé d'une petite quantité d'ozone (Houzeau, *fig.* 21).



$$SO^4H^2 + BaO^2 = SO^4Ba + H^2O + O$$

ient d'introduire le bioxyde de baryum, par petites por- s l'acide sulfurique contenu dans un ballon dont le col est · un bouchon de verre percé d'un trou rodé dans lequel l'extrémité du tube de dégagement.

iétés de l'ozone. — L'ozone est doué d'une odeur intense ıre. Une température de 290° le convertit en oxygène or- lont le volume *est supérieur* à celui de l'ozone. Ce corps est

donc de l'oxygène condensé. L'ozone est un oxydant extrêmement énergique. Il oxyde même des corps qui possèdent une faible affinité pour l'oxygène. En présence d'un alcali, il se fixe sur l'azote et le convertit en acide azotique, qui s'unit à l'alcali.

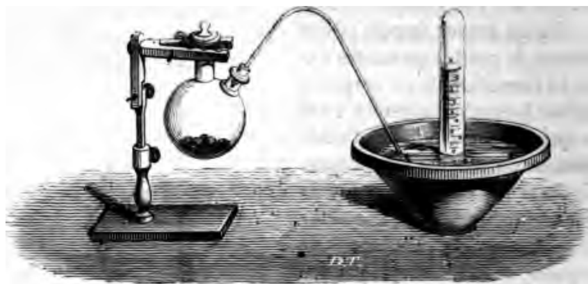


Fig. 21.

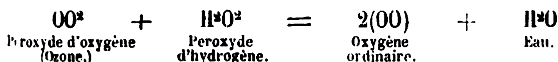
Il oxyde l'argent à la température ordinaire et le convertit en bioxyde Ag^2O^2. Il décompose immédiatement l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté. Il est insoluble dans l'eau ; il se dissout intégralement dans l'essence de térébenthine ou de cannelle, qu'il oxyde lentement. Il détruit, en les oxydant, la plupart des matières organiques. Dans la plupart de ces oxydations, un tiers seulement de l'oxygène contenu dans l'ozone se montre actif, les deux autres tiers deviennent libres, sous forme d'oxygène ordinaire; de telle sorte que le volume de celui-ci est égal au volume occupé primitivement par l'ozone. On en conclut que 3 volumes d'oxygène sont condensés en 2 volumes par l'effet de leur conversion en ozone, et si l'oxygène ordinaire est de l'oxyde d'oxygène OO, l'ozone apparaît comme du peroxyde d'oxygène OO^2 (Odling).

OO = 2 volumes d'oxygène.
OO^2 = 2 volumes d'ozone.

Cette conclusion de M. Odling, concernant la nature de l'ozone, a été vérifiée par la détermination de la densité de ce corps. M. Soret a établi que lorsqu'on absorbe de l'ozone délayé dans l'oxygène par l'essence de térébenthine ou par l'essence de cannelle, on observe une diminution de volume sensiblement double de l'augmentation de volume que l'on obtient en traitant le même gaz par la chaleur. Il en conclut naturellement que la densité de l'ozone est une fois et

lemie celle de l'oxygène, soit 1,658. Ce chiffre a été contrôlé par des xpériences directes sur la vitesse de diffusion de l'ozone (voy. p. 47). In sait, par les recherches de Graham, que lorsque la diffusion 'opère par une ouverture libre sans interposition d'un diaphragme, a vitesse de diffusion est exactement en raison inverse de la racine arrée de la densité des gaz. Or M. Soret a démontré que la vitesse le diffusion de l'ozone est notablement plus grande que celle du hlore et très-voisine de celle de l'acide carbonique, mais un peu lus faible. Il en résulte que sa densité est moins grande que celle du hlore et sensiblement égale à celle de l'acide carbonique (1,525), nais un peu plus forte, ce qui confirme le nombre 1,658.

Une dernière propriété importante de l'ozone est sa réduction ar l'eau oxygénée. Il en résulte de l'oxygène ordinaire et de l'eau.



AIR ATMOSPHÉRIQUE

L'air est un mélange d'oxygène et d'azote. Il renferme, en outre, quelques traces de gaz carbonique et des quantités variables de apeur d'eau.

Sa composition a été établie par Lavoisier dans une expérience emeurée célèbre.

Ayant chauffé du mercure pendant plusieurs jours dans une tmosphère limitée d'air, à une température voisine du point d'ébullion, il a vu se former une poussière rouge, combinaison d'oxygène t de mercure. L'expérience terminée, il a constaté que le volume 'air avait diminué d'un sixième environ. Après avoir recueilli avec oin l'oxyde formé, il l'a introduit dans une petite cornue et l'a hauffé au rouge. Il a recueilli ainsi un gaz « éminemment propre entretenir la combustion et la respiration, » et dont le volume était gal sensiblement à celui du gaz disparu. Ce nouveau gaz, il l'a ommé oxygène. Il l'a mêlé au résidu impropre à la combustion et respirable, et a reconstitué ainsi l'air atmosphérique. La compoition de ce dernier se trouvait donc établie et par l'analyse et par la ynthèse. Et combien cette expérience était plus démonstrative que celle entreprise par *Scheele à la même* époque ! Le grand chimiste

suédois s'était contenté d'absorber l'oxygène de l'air par des sulfures alcalins. L'azote était resté comme résidu ; mais l'oxygène fixé sur le sulfure ne pouvait plus en être séparé.

Au reste, ni l'une ni l'autre méthode ne pouvait donner les proportions exactes suivant lesquelles l'oxygène est mêlé à l'azote dans l'air. Ces proportions ont été déduites des expériences suivantes :

Expériences. 1° Dans une petite cloche courbe remplie de mercure et placée sur la cuve, je fais passer 100 volumes d'air (*fig.* 20). J'y introduis ensuite un petit morceau de phosphore, que je chauffe à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Il s'enflamme et consomme, en brûlant, tout l'oxygène des 100 volumes d'air. L'opération est terminée lorsque la lueur produite par la combustion de la vapeur de phosphore s'est propagée jusqu'au sommet de la colonne de mercure. En mesurant le résidu gazeux, je le trouve réduit à 79 volumes environ. C'est de l'azote.



Fig. 22.

2° L'absorption de l'oxygène par le phosphore peut s'effectuer à froid, si l'on introduit un long bâton de cette substance dans un volume déterminé d'air, renfermé dans une petite éprouvette graduée. L'expérience dure quelques heures et donne le même résultat que la précédente.

3° Je mesure, sur la cuve à mercure, dans un tube gradué, 100 volumes d'air. J'y fais passer d'abord une solution concentrée de potasse, puis de l'acide pyrogallique, substance blanche, cristalline, employée en photographie ; puis j'agite vivement le tout en bouchant l'extrémité du tube avec le pouce.

La solution alcaline noircit immédiatement par suite de la destruction de l'acide pyrogallique. Tout l'oxygène est rapidement absorbé, et lorsque je débouche le tube, sous le mercure, je constate une absorption : les 100 volumes d'air se trouvent réduits à 79 volumes environ.

4° Mais voici une expérience qui est susceptible d'une plus grande exactitude :

Le tube E (*fig.* 21) est un eudiomètre de Bunsen ; il est long de

timètres, sur une largeur de 2 centimètres. Deux fils de pla-
aversent la partie supérieure et sont scellés hermétiquement
'épaisseur du tube. Ils se terminent extérieurement par un
et se recourbent à l'intérieur, s'appliquant sur le verre et longeant la voûte de manière à laisser entre leurs extrémités un intervalle de 1 centimètre. Le tube porte une division en millimètres, et l'on connaît la capacité de chaque division. Il est rempli de mercure et renversé sur une petite cuve. J'y introduis 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène. Mettant un des œillets de platine en communication avec une source électrique et l'autre avec le sol, je fais passer dans le mélange une étincelle (*fig.* 24). Une lueur y éclate : tout l'oxygène des 100 volumes d'air s'est combiné avec de l'hydrogène pour former de l'eau. Il en résulte un vide qui est remplacé par du mercure, et au lieu de 200 volumes de gaz introduits dans l'eudiomètre, je n'y trouve plus, toutes corrections faites, que 137,21 volumes d'un mélange d'azote et d'hydrogène.

62,79 volumes ont donc disparu pour former de l'eau. Cette eau renferme tout l'oxygène contenu dans les 100 vo-

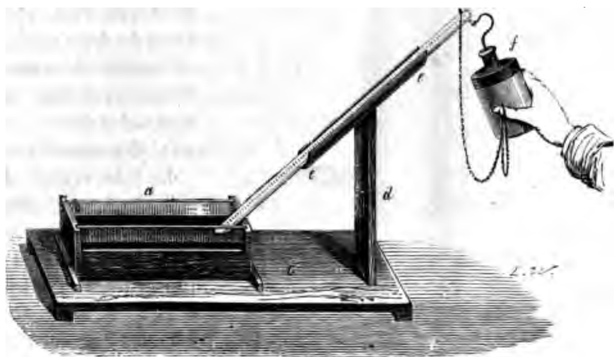


Fig. 24.

d'air ; et comme chaque volume de cet oxygène a dû brûler 2 vo-
d'hydrogène, il en résulte que les 62,79 volumes disparus ren-
ent 20,93 vol*umes d'oxygène pour* 41,86 volumes d'hydrogène.

Les 100 volumes d'air introduits dans l'eudiomètre renferm

20,93 vol. d'oxygène.
79,07 d'azote.

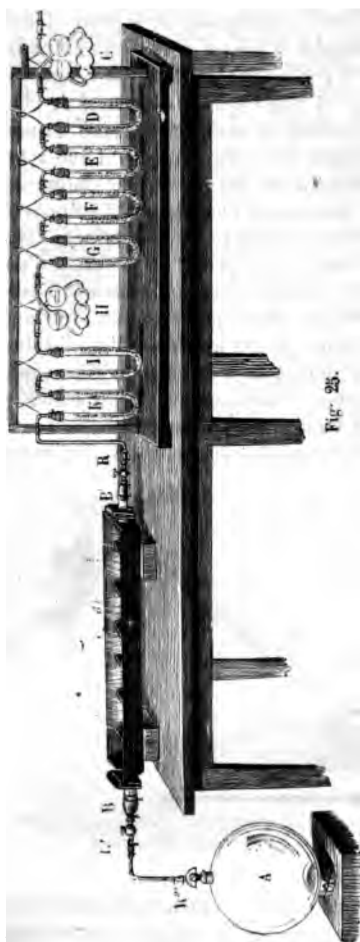


Fig. 25.

Telle est la con
l'air en volumes.
zote est plus légè
gène, il en résu
rapports volumét
priment pas la c
de l'air en poids
été déterminée av
l'exactitude par
et Boussingault,
la méthode suivan

Un ballon A, d'u
de 15 à 20 litres,
armature en cuivr
par un robinet R'
se visser sur l
pneumatique, es
communication a
de verre peu f
muni de deux rob
et rempli de cu
lique. Le ballon
sont vides d'air et
a été déterminé a

Le tube rempli
est placé sur u
combustion. Par
mité B' il est m
munication avec
I, H, G, F, E, D,
à boules C renferm
tion de potasse
les tubes D et E s
de pierre ponce
de potasse causti
suivants F, G de fragments de potasse; le tube à boule I

cide sulfurique, et les derniers tubes I, K sont remplis de
ponce imprégnée d'acide sulfurique. La potasse sert à purger
le la petite quantité d'acide carbonique qu'il renferme; l'acide
rique le prive de son humidité.

choses étant ainsi disposées, on chauffe au rouge le tube rem-
cuivre, les robinets étant ouverts, puis on ouvre le robinet
llon. Aussitôt l'air s'y précipite, mais il ne peut y arriver qu'a-
avoir traversé la série de tubes où il laisse l'acide carbonique
vapeur d'eau, et le tube rempli de cuivre incandescent où il
pouille de son oxygène. C'est donc de l'azote pur qui entre
le ballon. L'expérience est terminée lorsque la tension du gaz
nu dans celui-ci fait équilibre à la pression atmosphérique.
rme alors le robinet R″. On laisse refroidir le tube et on le
ainsi que le ballon rempli d'azote.

ugmentation de poids du ballon donne le poids de l'azote qui
entré.

ugmentation du poids du tube (qui avait été pesé vide d'air),
ue le poids de l'oxygène qui s'est fixé sur le cuivre, plus le
s de l'azote restant dans le tube à la fin de l'expérience. On
rmine le poids de cet azote en faisant le vide dans le tube et en
sant une troisième fois. La différence entre la seconde et la
ième pesées indique le poids de l'azote restant dans le tube à
n de l'expérience. Ce poids, ajouté à celui de l'azote contenu
le ballon, constitue le poids total de l'azote de l'air analysé.
poids de l'oxygène est donné par la différence du poids du
vide d'air et rempli de cuivre oxydé (troisième pesée) et du
s du tube vide d'air et rempli de cuivre métallique (première
e).

n employant cette méthode, MM. Dumas et Boussingault ont
vé que 100 parties d'air renferment, en poids :

Oxygène	23,13
Azote	76,87
	100,00

es deux gaz sont simplement mélangés dans l'air : ils ne s'y
uvent pas à l'état de combinaison ; et les proportions de ce mé-
ge sont les mêmes partout, sauf de légères variations. Au som-
t des plus hautes montagnes, au centre des continents, au-dessus
l'immense étendue des mers, l'air se montre, à peu de chose près

également riche en oxygène. En discutant un grand nombre d'analyses, M. Regnault a établi que la proportion d'oxygène ne varie généralement que de 20,9 à 21,0; seul, l'air recueilli en pleine mer, près de la surface de l'eau, a présenté une quantité d'oxygène un peu moindre (20,6), circonstance qu'on peut attribuer à l'action dissolvante de l'eau.

L'azote et l'oxygène constituent les éléments les plus abondants de l'air ; parmi les substances qu'il renferme en proportion minime, il faut noter principalement le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

Gaz carbonique et vapeur d'eau de l'air. — Qu'on verse de l'eau de chaux dans un vase plat et qu'on l'abandonne à l'air. Au bout de quelques heures, sa surface sera recouverte d'une pellicule blanche formée par de petits cristaux de carbonate de chaux.

Cette expérience démontre la présence du gaz carbonique dans l'air. Quant à la vapeur d'eau, on peut la condenser en exposant à l'air un vase de verre dans lequel on introduit un mélange de glace et de sel marin. Les parois extérieures du vase se revêtiront bientôt d'une couche blanche de givre, résultant de la solidification de l'eau qui s'est précipitée sur la surface refroidie du verre.

Veut-on doser les quantités exactes de gaz carbonique et de vapeur d'eau contenue dans l'air, on peut aspirer celui-ci dans une série de tubes remplis de ponce sulfurique et de potasse caustique. L'aspiration se fait au moyen d'un flacon ou d'un vase de fer-blanc V (*fig.* 26) rempli d'eau. En laissant s'écouler l'eau, on force l'air à traverser les tubes F, E, remplis de ponce sulfurique ; puis les tubes D, C remplis de ponce imprégnée de potasse caustique, enfin le tube B, qui renferme de la ponce sulfurique. Ces tubes augmentent de poids en condensant la vapeur d'eau d'une part, l'acide carbonique de l'autre. La différence de poids des tubes F, E, avant l'expérience, donne la proportion d'eau condensée ; la différence de poids des tubes D, C, B donne la proportion d'acide carbonique. Quant au volume d'air, il est égal à celui de l'eau écoulée.

La quantité de gaz carbonique contenue dans l'air varie, d'après les expériences de Théodore de Saussure, de 4 à 6 dix-millièmes. Elle augmente dans les lieux habités. Elle est plus forte la nuit que le jour, circonstance qu'il faut attribuer à l'influence de la végétation. Elle diminue après la pluie. Elle est moindre au-dessus des grands lacs.

Quelles sont les sources de ce gaz carbonique ? Dans certaines

régions, les fissures de la terre en laissent échapper des torrents; les volcans en vomissent des quantités immenses; certaines eaux en sont sursaturées et le laissent dégager en abondance, lors-

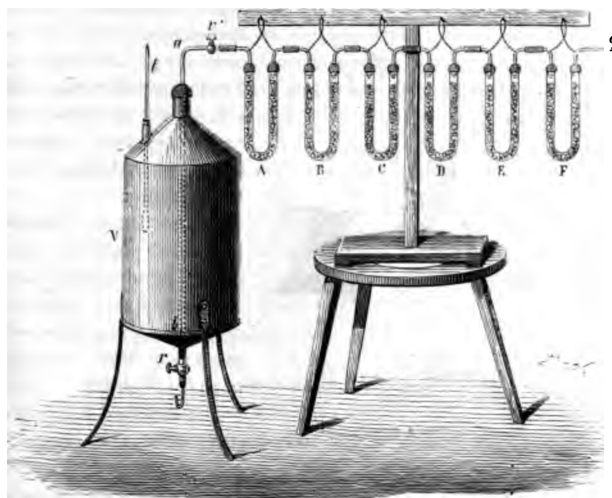


Fig. 26.

qu'elles viennent sourdre à la surface de la terre. Mais la plus grande partie est le produit des phénomènes de combustion qui s'accomplissent à la surface du sol. Et parmi ces phénomènes, il faut compter la respiration, qui est une combustion lente.

Expérience. A l'aide d'un tube de verre *a* (*fig.* 27), je souffle de l'air provenant d'une expiration à travers de l'eau de chaux; on voit celle-ci se troubler par suite de la formation du carbonate de chaux. L'acide carbonique ainsi fixé sur la chaux provient de la respiration, et c'est là une source abondante de ce gaz.

Le gaz carbonique s'accumule-t-il indéfiniment dans l'atmosphère? Non. Rejeté par les animaux, il sert à la respiration des plantes. Les parties vertes des végétaux possèdent, en effet, la propriété de décomposer le gaz carbonique, sous l'influence de la radiation solaire. Le carbone est fixé et sert à l'élaboration de la matière organique. L'oxygène *est rejeté, sinon en totalité*, du moins en partie.

Cette vérité importante est une des plus belles conquêtes de la science au siècle dernier. On la doit aux efforts successifs de Priestley, de Bonnet, d'Ingenhouz, de Sennebier, de Théodore de Saussure.



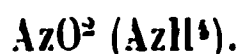
Fig. 27.

Indépendamment du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, l'air renferme d'autres matières qui y sont mélangées ou suspendues en très-petite quantité. Parmi ces matériaux, nous signalerons :

1° Des traces d'ammoniaque, ou plutôt de carbonate d'ammoniaque. Elles sont condensées par l'eau de pluie, et jouent un rôle important dans la végétation.

2° Une trace d'un hydrogène carboné (Boussingault).

3° Une petite quantité d'acide azotique sous forme d'azotate d'ammoniaque. On suppose que l'acide azotique se forme dans l'air par l'union directe de l'azote avec l'oxygène, sous l'influence de l'électricité atmosphérique. M. Schönbein admet que l'air renferme des traces d'azotite d'ammoniaque



$$AzO^2\,(AzH^4).$$

4° Un corps qui possède la propriété de bleuir le papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium. On admet, non sans raison, que ce corps est de l'ozone. A la vérité, le phénomène dont il s'agit pourrait être dû à la présence dans l'air de traces de vapeurs nitreuses ou de chlore. Mais, d'après une expérience récente de M. Andrews, cette conclusion est inadmissible. Ce chimiste a démontré que l'air chargé du principe qui décompose l'iodure de potassium perd cette propriété lorsqu'il est porté à une température élevée. Ce fait s'explique s'il renferme de l'ozone destructible par la chaleur ; il ne s'expliquerait pas s'il renfermait du chlore ou des vapeurs nitreuses. Au reste, l'air ne renferme que des quantités très-

imes d'ozone et qui varient suivant diverses conditions : il en souvent exempt. On en apprécie approximativement les propor-ıs relatives par l'intensité plus ou moins grande de la coloration ıeque l'air chargé d'ozone communique au papier ozonoscopique.

ı° Des corpuscules solides suspendus dans l'air et entraînés au ı par les vents. Dans un air parfaitement calme, ces corpuscules déposent, formant une poussière dont la composition est très-riable. Elle renferme des germes de divers végétaux et animaux icroscopiques (Pasteur).

EAU

H^2O

Densité de vapeur rapportée à l'air. 0,623
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène (*) (poids de 1 volume). . 9
Poids de la molécule (**) (poids de 2 volumes). . . . . = 18

Composition fixée par Lavoisier en 1783.

L'eau résulte de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène.

Cette combinaison a lieu dans le rapport exact de 2 volumes du premier gaz à 1 volume du second. Les expériences suivantes démontrent qu'il en est ainsi.

1° *Analyse de l'eau par la pile.* On place de l'eau légèrement aci-ıulée dans le vase C (*fig.* 28), dans lequel s'élèvent deux fils de pla-ine. Ces fils, scellés hermétiquement dans l'épaisseur des parois du ase, se terminent en dehors par des bouts libres. On met ceux-ci n communication avec les pôles d'une pile voltaïque. Le courant assant alors au travers du liquide acidulé décompose l'eau (***), t des bulles se forment et s'élèvent rapidement autour des deux

(*) Le poids de la molécule ou le poids moléculaire exprime le poids de volumes de vapeur, si l'on représente par 1 le poids d'un volume d'hydro-ène (page 29).

(**) La densité de la vapeur d'eau rapportée à celle de l'hydrogène est égale 9 : cela veut dire que si l'on représente par 1 le poids de 1 volume d'hydro-ène, le poids d'un volume de vapeur d'eau est exprimé par 9; en d'autres ermes, que la vapeur d'eau est 9 fois plus dense que l'hydrogène dans les nêmes conditions de température et de pression.

(***) C'est l'acide sulfurique hydraté qui est décomposé dans cette condition ; SO^4H^2 se dédouble en H^2, qui devient libre au pôle négatif, et en SO^4, qui se rend u pôle positif et s'y dédouble en $SO^3 + O$. O se dégage et SO^3 s'hydrate de ouveau pour former de l'acide sulfurique : $SO^3 + H^2O = SO^4H^2$. En définitive, action électrolytique se borne donc à l'eau d'hydratation de l'acide sulfurique ui est seule décomposée.

fils de platine, qui sont les pôles. Si l'on renverse sur ces deux fils des éprouvettes remplies d'eau, le gaz s'y rassemble, et l'on verra bientôt que le volume du gaz dégagé autour du pôle négatif est sensiblement double de celui qui est dégagé autour du pôle positif. — Le premier gaz est de l'hydrogène, le second de l'oxygène, et le rapport dans lequel ces gaz sont mis en liberté serait exactement celui de 2 à 1, si une petite quantité d'oxygène ne restait dissoute dans l'eau acidulée, ou dans certaines circonstances, ne se portait sur l'eau, autour du pôle positif, pour former une trace d'eau oxygénée (*voy.* plus loin).

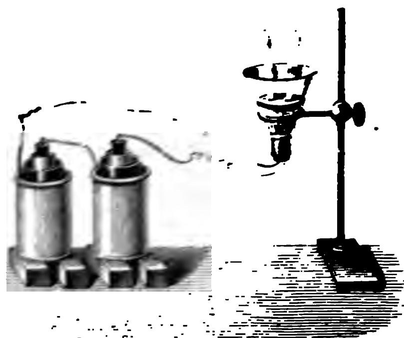


Fig. 28.

Cette expérience de la décomposition de l'eau par la pile a été faite, pour la première fois, en 1801, par deux physiciens anglais, Nicholson et Carlisle.

2° *Synthèse eudiométrique.* La composition de l'eau peut être établie par *synthèse*, c'est-à-dire par la combinaison des deux éléments, hydrogène et oxygène. L'expérience, qui se fait dans un eudiomètre, a déjà été décrite page 24. Elle démontre que les deux gaz se combinent dans le rapport exact de 2 volumes du premier et de 1 volume du second, et que ces 3 volumes de gaz se condensent en deux volumes de vapeur d'eau.

Les expériences qui viennent d'être indiquées établissent la composition de l'eau en volumes. Sa composition en poids peut en être déduite, si l'on suppose connues les densités de l'hydrogène et de l'oxygène. En effet, ce qu'il y a de pondérable dans 2 volumes d'hydrogène s'ajoutant à ce qu'il y a de pondérable dans 1 volume d'oxygène, on voit qu'il suffit d'ajouter deux fois le poids de 1 volume d'hydrogène au poids de 1 volume d'oxygène pour avoir le poids de 2 volumes de vapeur d'eau. Cela revient à dire que le rapport en *poids, suivant lequel* l'hydrogène s'unit à l'oxygène pour former l'eau,

celui de la double densité de l'hydrogène (poids de deux volumes de H) à la densité de l'oxygène (poids de 1 volume de O). Ce rapport est

$$\frac{2 \times 0.0693}{1.1056} = \frac{0.1386}{1.1056} = \frac{1}{8}.$$

Il peut être déduit d'une manière plus simple encore de la comparaison des densités de l'hydrogène et de l'oxygène, cette dernière étant rapportée à celle de l'hydrogène prise pour unité. Si 1 volume d'hydrogène pèse 1, 1 volume d'oxygène pèse 16; le poids de 2 volumes d'hydrogène sera donc 2; celui de 1 volume d'oxygène étant 16, on voit que les deux gaz s'unissent, en poids, suivant le rapport de

$$\frac{2}{16} = \frac{1}{8}.$$

18 grammes d'eau renferment donc 16 grammes d'oxygène et 2 grammes d'hydrogène. Cette composition, que la comparaison des densités permet de fixer d'une manière approximative (en raison des difficultés que présente la pesée des gaz), a été établie de la manière la plus rigoureuse par M. Dumas, dans une expérience demeurée classique et que nous allons décrire.

3° *Synthèse de l'eau par la méthode des pesées.* — Pour déterminer la composition de l'eau par synthèse, il suffit de combiner, avec un poids rigoureusement connu d'oxygène, une quantité indéterminée d'hydrogène, et de peser exactement toute l'eau formée. Retranchant du poids de cette eau celui de l'oxygène qu'elle renferme, on trouve, par différence, celui de l'hydrogène.

Pour combiner l'hydrogène avec l'oxygène, il convient de faire réagir le premier gaz sur un corps oxydé qui puisse céder facilement son oxygène au gaz combustible. L'oxyde noir de cuivre, CuO, d'abord indiqué par Gay-Lussac et employé à cet usage par Berzelius et Dulong, présente ces conditions. Indécomposable par la chaleur seule, il est réduit facilement par l'hydrogène lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère de ce gaz. Pour le réduire, M. Dumas a employé l'appareil représenté figure 29.

Il a dégagé du gaz hydrogène en faisant réagir l'acide sulfurique, étendu d'eau, sur le zinc. Le gaz s'est purifié en traversant des tubes en U contenant, le premier des fragments de verre imprégnés d'acétate de plomb, le second des fragments de verre imprégnés de sulfate d'argent, le troisième de la pierre ponce imprégnée de potasse caustique. L'acétate de plomb *décompose et retient* l'hydrogène sulfuré.

Le sulfate d'argent décompose et retient l'hydrogène arsénié, avec formation d'arséniure d'argent; enfin, la potasse fixe une trace d'hydrogène carboné.

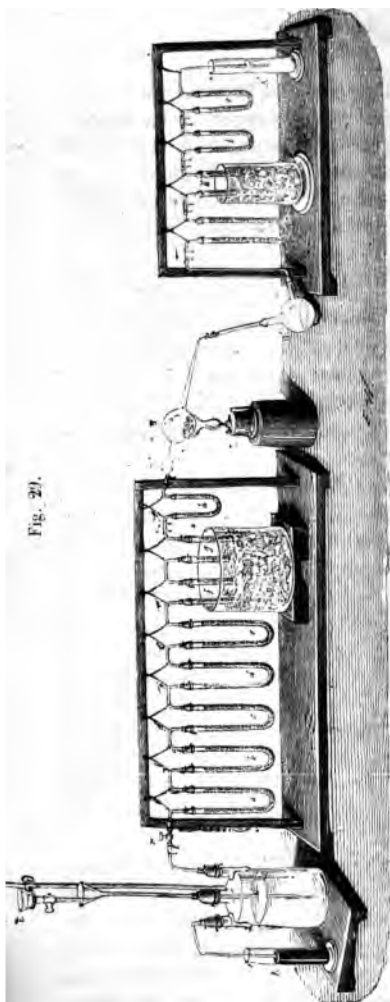


Fig. 29.

L'hydrogène ainsi purifié se dessèche en traversant d'autres tubes en U, renfermant les premiers du chlorure de calcium, les autres de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique. On refroidit ces derniers en les entourant de glace. Le gaz traverse, enfin, un dernier tube, plus petit, qui renferme de l'acide phosphorique anhydre. Son poids ne doit pas varier pendant toute la durée de l'expérience. On le nomme *tube témoin*.

Ainsi purifié et desséché, l'hydrogène arrive dans un ballon de verre vert qui renferme de l'oxyde cuivrique pur. Au préalable, le poids de ce ballon avec l'oxyde qu'il renferme a été déterminé avec soin. On a pesé de même le ballon récipient, ainsi que les tubes en U qui terminent l'appareil.

Dès que tout l'air de ce dernier a été expulsé par l'hydrogène, on chauffe le ballon. La réduction de l'oxyde s'accomplit. Il se forme de l'eau qui va se condenser, en grande partie, à l'état liquide, dans le ballon récipient. Une partie de cette eau est entraînée,

l'état de vapeur, par l'excès de gaz hydrogène. Cette vapeur ›au est retenue dans les tubes en U disposés à la suite du ballon ›ipient, et qui renferment du chlorure de calcium et de la ponce lfurique. Lorsque la réduction est presque terminée, on laisse roidir en continuant à faire passer le gaz hydrogène dans l'appareil; puis on déplace ce gaz par un courant d'air; enfin, on procède aux pesées.

Le poids du ballon a diminué de tout le poids de l'oxygène que xyde de cuivre a cédé à l'hydrogène et qui se trouve maintenant ntenu dans l'eau.

Le poids du ballon récipient et des appareils de condensation qui suivent a augmenté de tout le poids de l'eau formée.

Retranchant de ce poids le poids de l'oxygène, on trouve celui de ydrogène.

A l'aide de cette méthode rigoureuse, M. Dumas a trouvé que 0 parties d'eau renferment, en poids :

Hydrogène	11,11
Oxygène	88,89
	100,00

Ce rapport est exactement celui de :

Hydrogène	1
Oxygène	8
	9

Propriétés physiques. — A l'état de pureté, l'eau est sans saveur et sans odeur. Elle est limpide et incolore. Elle se présente sous trois états dans la nature. Pendant les froids de l'hiver elle est solide. La glace, la neige, le givre, le grésil, la grêle, telles sont les différentes formes qu'elle affecte dans cet état. La température à laquelle la glace fond est un des points de repère de l'échelle thermométrique. C'est à cette température que correspond le 0 de nos thermomètres.

La neige est formée par des agglomérations de petits cristaux. Ce sont des prismes hexagonaux étoilés qui présentent souvent les formes représentées dans la figure 30.

Au moment où elle se solidifie, l'eau se dilate et présente alors une densité inférieure à celle de l'eau liquide. La densité de la glace est égale à 0,93. De 0° à +4° l'eau se contracte, et son maximum de densité est *situé à 4°. C'est cette densité* qui est prise pour unité

L'eau et la glace elle-même émettent continuellement des vapeurs invisibles qui se mêlent à l'air et s'y dissolvent en quelque sorte. Cette vaporisation est d'autant plus active que la température s'élève davantage.

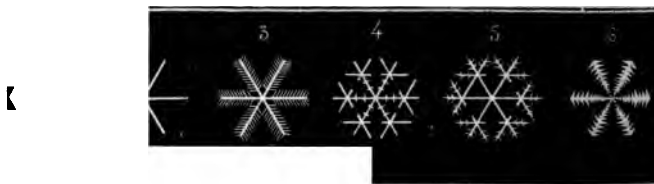


Fig. 59.

On dit que l'air est saturé de vapeur à une température donnée lorsqu'il refuse d'en dissoudre une plus grande quantité à cette température. Dès que, dans ces conditions, la température s'abaisse, une portion de la vapeur se condense en gouttelettes très-fines, qui restent suspendues dans l'air sous forme de brouillard ou de vapeur visible.

L'eau entre en ébullition lorsque sa vapeur a acquis une tension suffisante pour vaincre la pression atmosphérique. C'est à la température de l'ébullition de l'eau, sous la pression de $0^{m},76$, que correspond le degré 100 de l'échelle thermométrique centigrade.

Propriétés chimiques. — L'eau se décompose partiellement lorsqu'on la porte aux températures les plus élevées que nous puissions produire. En coulant du platine fondu dans un mortier en fonte contenant de l'eau, M. Grove a observé un dégagement de bulles formées d'un mélange détonant d'hydrogène et d'oxygène. D'après M. H. Sainte-Claire Deville, la vapeur d'eau éprouve une décomposition partielle, qu'il nomme *dissociation*, lorsqu'on l'expose à une température comprise entre 1100 et 1200°. Pour recueillir les gaz hydrogène et oxygène provenant de la vapeur décomposée, il est nécessaire de les séparer l'un de l'autre avant qu'ils aient atteint une partie de l'appareil où la température, moins élevée, leur permettrait de se combiner de nouveau. A cet effet, M. H. Deville dirige le courant de vapeur d'eau à travers un tube de terre poreux *a*, entouré d'un tube de porcelaine imperméable *b*, qu'il porte au rouge blanc dans un fourneau alimenté par des charbons très-denses. Dans l'es-

pace annulaire compris entre les deux tubes; il dirige un courant de gaz carbonique par le tube *c*. La vapeur d'eau dissociée par la chaleur fournit de l'hydrogène et de l'oxygène; mais ces deux gaz se sé-



Fig. 31.

rent l'un de l'autre : l'hydrogène, plus diffusible (p. 47), traverse plus grande quantité que l'oxygène le tube de terre poreux. Quant oxygène, il se dégage par le tube intérieur, où est appelée aussi portion de l'acide carbonique. Les gaz qui se dégagent par les x tubes étant recueillis dans une éprouvette remplie de potasse tique, l'acide carbonique est absorbé et il reste du gaz tonnant.

courant de la pile décompose l'eau (p. 68).

e est décomposée de même par un grand nombre de corps sim- métalloïdes ou métaux, qui s'emparent de l'un ou de l'autre de éments. Ainsi le chlore la décompose à la chaleur rouge; il se sur l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et met ène en liberté. Un certain nombre de métaux, au contraire, posent l'eau en mettant l'hydrogène en liberté.

savons que le fer décompose l'eau à la température rouge, parant de l'oxygène, et en dégageant de l'hydrogène; que le um, le sodium produisent cet effet à la température ordi- . 45).

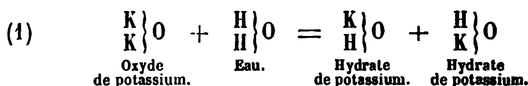
nd nombre de corps composés s'emparent des éléments de sont décomposés par elle. Tels sont les chlorures de phos- antimoine. Dans *ces réactions*, que nous étudierons plus

tard, l'hydrogène de l'eau décomposée se porte sur le chlore, l'oxy-
gène sur l'autre corps.

Nous avons déjà fait connnaître l'action que l'eau exerce sur le
acides anhydres ou anhydrides et sur les oxydes (p. 38). Elle s'y com
bine pour former des acides hydratés et des hydrates métallique

Quelques-unes de ces réactions méritent d'être exposées de nou-
veau. Il convient surtout de bien préciser le rôle de l'eau qui y pren
part.

Lorsque l'oxyde de potassium anhydre s'hydrate pour former de
la potasse caustique, cette réaction s'accomplit en vertu d'une double
décomposition qu'on peut exprimer par l'équation suivante :



(1) $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O$

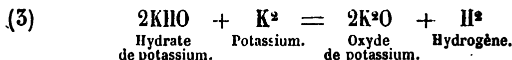
Oxyde de potassium. — Eau. — Hydrate de potassium. — Hydrate de potassium.

On le voit, l'oxyde de potassium et l'eau se convertissent tous
deux en hydrate de potassium ou potasse caustique par l'échange
de 1 atome de potassium contre 1 atome d'hydrogène. L'hydrate de
potassium dérive, en quelque sorte, de l'eau par la substitution de
1 atome de potassium à 1 atome d'hydrogène. Et l'on sait que cette
substitution s'effectue directement lorsque le potassium décompose
l'eau.



(2) $2H^2O + K^2 = 2KHO + H^2$

Le potassium convertit donc l'eau en hydrate de potassium en
lui faisant perdre la moitié de son hydrogène, et l'hydrate de potas-
sium représente une sorte d'*eau potassée*. A son tour il peut perdre
l'atome d'hydrogène qui lui reste : lorsqu'on le chauffe avec du po-
tassium, cet hydrogène se dégage et il se forme de l'oxyde de po-
tassium anhydre.

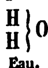


(3) $2KHO + K^2 = 2K^2O + H^2$

Hydrate de potassium. — Potassium. — Oxyde de potassium. — Hydrogène.

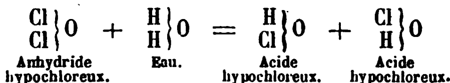
Il résulte de ce qui précède que, partant de l'eau, nous pouvons
former de l'hydrate de potassium (équation 2), de l'oxyde de potas-
sium (équation 3), et que nous pouvons convertir celui-ci de nou-
veau en hydrate de potassium (équation 1). Les trois composés dont
il s'agit sont unis par les liens les plus étroits. Ils renferment tous
1 atome d'oxygène uni à 2 atomes d'un autre corps, hydrogène et

ı,.et ces liens de parenté et de composition sont exprimés
ière la plus claire par les formules :





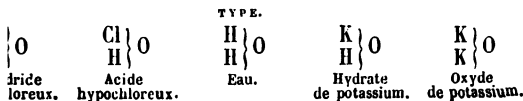
on verse dans l'eau de l'anhydride hypochloreux Cl^2O, il
t·à l'instant même et se convertit en acide hypochloreux.
n est exprimée par l'équation suivante :



ɔit, l'anhydride hypochloreux et l'eau se convertissent l'un
en acide hypochloreux hydraté en échangeant, le premier,
e chlore contre 1 atome d'hydrogène; le second, 1 atome
ne contre 1 atome de chlore. Cette réaction autorise donc
ɪr l'acide hypochloreux comme une sorte d'*eau chlorurée*,
'e comme de l'eau dont 1 atome d'hydrogène serait rem-
1 atome de chlore.

ɔar leur constitution atomique, la potasse et l'acide hypo-
ıydraté se rapprochent l'un et l'autre de l'eau. Mais quelle
dans leurs propriétés, si on les compare entre eux,
ɜau elle-même! Comment, d'ailleurs, en serait-il autre-
r des corps qui renferment des éléments si différents, le
et le chlore? De fait, la distance qui sépare la potasse de
pochloreux n'est pas plus grande que celle qui sépare le
ı du chlore. C'est ainsi que la diversité des éléments peut
des différences de propriétés marquées à des corps qui
d'ailleurs une constitution atomique semblable, qui ap-
nt au *même type*, comme on dit.

ːst un de ces types. Sa constitution sert de modèle, en
ɔrte, à celle d'une foule de composés. Nous bornant, pour le
aux exemples que nous avons cités, nous dirons donc que
ıotasse caustique, la potasse anhydre, l'acide hypochloreux
lride hypochloreux appartiennent au *type eau*.



Les considérations qui précèdent ne donnent qu'une idée restreinte, mais suffisante pour le moment, du rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques.

Ce rôle est d'une importance extrême, car dans un nombre immense de réactions l'eau intervient, soit en se décomposant, soit en se formant, soit en se combinant.

Mais il importe de signaler encore un autre mode d'action. L'eau dissout un grand nombre de corps, et elle exerce cette action dissolvante sur des gaz, des liquides, des solides.

Eau comme dissolvant. — Un gaz qui se dissout dans l'eau change d'état, il devient liquide et en se liquéfiant il abandonne de la chaleur. Pareillement un corps solide se fait liquide en se dissolvant dans l'eau, mais pour devenir liquide il a besoin d'absorber de la chaleur. La dissolution d'un gaz dans l'eau donne lieu, par conséquent, à une production de chaleur ; celle d'un corps solide, au contraire, à un abaissement de température ou, pour employer une expression reçue, à une production de froid.

Mais il est à remarquer que ce phénomène physique de la dissolution d'un corps solide dans l'eau, c'est-à-dire de sa liquéfaction et de sa diffusion dans ce liquide, est quelquefois compliqué d'une action chimique.

Expérience. Je verse de l'eau sur du chlorure de calcium en poudre. Il s'y dissout sur-le-champ avec production de chaleur.

Cette chaleur, qui devient libre, témoigne d'une combinaison chimique : l'eau s'est combinée, en effet, avec le chlorure de calcium, et si l'on évapore convenablement la solution, elle laissera déposer de beaux prismes transparents, qui constituent le chlorure de calcium hydraté. L'eau que renferment ces cristaux et qui est nécessaire à leur formation est ce qu'on nomme l'*eau de cristallisation*. Elle y est contenue en proportion définie ; elle y est retenue par l'affinité. Voilà pourquoi la fixation de cette eau sur le chlorure de calcium anhydre donne lieu à un dégagement de chaleur.

Je prends maintenant ces cristaux de chlorure de calcium hydraté, et je les fais fondre ou dissoudre dans l'eau. Ils disparaissent en donnant lieu à un abaissement de température. Le phénomène physique de la dissolution du corps solide dans l'eau s'est dégagé, dans ce cas, du phénomène chimique de sa combinaison avec ce liquide.

État naturel de l'eau. — L'eau ne se rencontre pas à l'état de pureté dans la nature. Soit qu'elle séjourne ou qu'elle coule à la sur-

de la terre, soit qu'elle y tombe sous forme de pluie, de brouil-l, de rosée, soit qu'elle quitte de nouveau ses voies souterraines, s tous ces états elle tient en dissolution divers matériaux.

lle prend à l'atmosphère ses gaz et certains corps qu'elle y trouve pendus ou en vapeur. Elle dissout à la surface ou dans le sein de erre les substances solubles qu'elle y rencontre. C'est dire que la nposition des eaux doit offrir de grandes variations, suivant leur gine, suivant les lieux où elles ont séjourné ou les terrains qu'elles traversés. En général, les *eaux météoriques*, c'est-à-dire celles qui ultent de la condensation des vapeurs aqueuses répandues dans mosphère, sont plus pures que les *eaux telluriques*. Celles-ci pré-tent, dans leurs qualités physiques et chimiques, dans leur com-ition, dans leur action sur l'économie animale, des différences es, qu'il a paru nécessaire de les partager en plusieurs groupes. distingue les *eaux douces* ou *potables* des *eaux crues* ou *dures*. premières ne tiennent en dissolution que de petites quantités de tières étrangères et sont essentiellement propres aux usages éco-miques. Les secondes, trop fortement chargées de matières sa-es, et principalement de sels calcaires, ne sauraient convenir à usages.

Être fraîche, limpide, sans odeur, d'une saveur faible mais réable et qui ne soit ni fade, ni salée, ni douceâtre, cuire les umes en les ramollissant, dissoudre le savon; telles sont les alités d'une bonne eau potable.

Les plus pures ne sont point nécessairement les meilleures. nsi l'eau distillée, l'eau de pluie, les eaux provenant de la fonte la neige ou de la glace, quoique plus pures, sont moins salubres le les bonnes eaux de source ou de rivière.

Les bonnes eaux potables doivent être aérées, c'est-à-dire tenir dissolution les gaz contenus dans l'atmosphère : l'oxygène, zote, l'acide carbonique. On voit que l'eau de pluie emprunte à tmosphère des proportions d'oxygène et surtout d'acide carbo-ique plus fortes que celles où ces gaz sont contenus dans l'air. Il it en être ainsi. Dalton a prouvé que l'action dissolvante de l'eau r un mélange de gaz est mesurée pour chacun d'eux par le pro-uit de son coefficient de solubilité, par le chiffre exprimant la roportion de ce gaz dans le mélange. L'ébullition les en chasse.

Un litre d'eau de Seine, recueillie au mois de janvier et soumise l'ébullition, laisse dégager, d'après M. Peligot, 54^{cc},1, tandis que

l'eau de pluie n'en a donné que 23 centimètres cubes. Voici la composition de ces mélanges gazeux :

	EAU DE SEINE	EAU DE PLUIE	
Gaz carbonique.	22cc,6	0cc,5	1cc,77
Azote.	21 ,4	15 ,1	64 ,47
Oxygène.	10 ,1	7 ,4	33 ,76
	54, ,1	23 ,0	100 ,00

On voit aussi que l'eau courante est bien plus riche en acide carbonique que l'eau de pluie.

Matériaux solides tenus en dissolution dans les eaux. Les eaux douces contiennent généralement une petite proportion de certains matériaux fixes, parmi lesquels nous citerons des sels calcaires, des traces de sels magnésiens et de sels alcalins, de la silice et des matières organiques.

Les sels calciques contenus dans les eaux sont le carbonate, le sulfate, quelquefois des traces de chlorure, d'azotate, de phosphate.

Le *carbonate de calcium* (carbonate de chaux), presque insoluble dans l'eau pure, se dissout plus facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique; il y existe donc à l'état de bicarbonate. Lorsqu'on porte à l'ébullition une eau ainsi chargée de bicarbonate de calcium, ce sel se décompose; du gaz carbonique se dégage et du carbonate neutre se précipite. Lorsque la proportion de bicarbonate de calcium contenue dans une eau de source est notable, il peut arriver que celle-ci, perdant du gaz carbonique, laisse déposer du carbonate de calcium à la température ordinaire. Cet effet est favorisé par le mouvement tumulteux qu'éprouvent les eaux de source soit dans un lit fortement incliné, soit dans des tuyaux de conduite. Le carbonate forme alors un dépôt cristallin qui couvre les parois de ceux-ci et, en général, les objets plongés dans de telles eaux, qu'on nomme, pour cette raison, *eaux incrustantes*. Le ruisseau de Saint-Allyre, en Auvergne, en offre un exemple bien connu.

La présence de petites quantités de bicarbonate calcique, dans les eaux qui doivent servir de boisson, peut être considérée comme une bonne condition, au point de vue hygiénique, car l'organisme a besoin de sels calcaires pour le développement et pour la nutrition du système osseux.

Le sulfate de calcium (sulfate de chaux) existe en dissolution dans *beaucoup d'eaux*, principalement d'eaux de source ou de puits. Lor

proportion n'y dépasse pas 15 à 20 centigrammes par litre, ces
uvent être appliquées sans inconvénient aux usages écono-
. On nomme *eaux séléniteuses* des eaux fortement chargées
ite de calcium ; elles ne se troublent pas à l'ébullition. Comme
es eaux fortement calcaires, elles ne dissolvent point le savon
'il s'y produise un précipité floconneux. Les sels de baryte y
itre un précipité abondant de sulfate barytique insoluble dans
izotique. Ces eaux sont impropres aux usages économiques.
énéral, la proportion des sels calcaires contenue dans une
able ne doit pas dépasser 5 à 6 décigrammes par litre ; les
ii en renferment davantage sont d'une digestion difficile. On
ime *eaux crues*.

x minérales ou médicinales. — Ce sont celles qui, en
e leur température ou de leur constitution chimique, exer-
r l'économie une action spéciale dont la thérapeutique sait
rti.

sont froides ou thermales. Sont réputées thermales les eaux
température, au moment de l'émergence, est supérieure à
5°. Au reste, leur température est très-diverse et parcourt
degrés de l'échelle entre 25 et 100° En France, l'eau ther-
plus chaude est celle de Chaudes-Aigues (Cantal), qui at-
°. On en connaît de plus chaudes à l'étranger. La tempéra-
Grand Geysir en Islande est même supérieure à 100°, dans
ondeurs du tube d'éruption. En ce qui concerne leur consti-
on a partagé les eaux minérales en un certain nombre
ipes caractérisés, tantôt par la prédominance de certains
ux, tantôt par la présence de principes particulièrement
Ces groupes sont les suivants :

acidules ou gazeuses, caractérisées par la présence de l'acide
que libre.

alcalines, caractérisées par la présence d'une proportion
moins notable de bicarbonate de sodium, ou de silicate

ferrugineuses tenant en solution un sel ferreux.

salines renfermant en solution certains sels neutres.

sulfureuses, caractérisées par la présence de l'hydrogène
ou d'un sulfure soluble.

rrivant à la surface du sol, quelques-unes de ces eaux miné-
prouvent un *changement dans leur* constitution chimique.

Telles sont les eaux sulfureuses qui absorbent de l'oxygène, comme nous le verrons plus loin. Celles qui renferment de l'acide carbonique libre en laissent dégager une partie, et il arrive souvent qu'une portion des carbonates tenus en solution à la faveur d'un excès d'acide carbonique devient insoluble et se dépose par suite de ce dégagement. C'est là la principale cause des dépôts qui se forment dans les bassins de réception d'un grand nombre d'eaux minérales ou dans les conduits qui servent à leur écoulement. Tantôt floconneux ou pulvérulents et se rassemblant à l'état de *boues*, tantôt agrégés sous forme de concrétions ou de *travertins*, ces dépôts offrent une constitution très-variable. Les carbonates calcique et magnésien, l'hydrate ferrique, l'alumine, la silice, voilà les matériaux les plus ordinaires de ces dépôts. On y rencontre quelquefois de l'arsenic, divers oxydes métalliques et, en général, des matériaux qu'on aurait de la peine à isoler de l'eau elle-même et qui se concentrent en quelque sorte dans les dépôts. Ainsi, on trouve plus facilement l'arsenic dans les dépôts ocreux qui se forment autour d'une source ferrugineuse que dans l'eau elle-même. Ajoutons que les boues de Saint-Amand (département du Nord) renferment une proportion notable de soufre.

Eaux acidules. — Le gaz carbonique libre en est l'élément caractéristique et prédominant. Il s'y est dissous dans les profondeurs du sol, à une pression supérieure à celle de l'atmosphère. De là vient qu'elles en perdent une partie au moment de l'émergence. Il en résulte une effervescence ou un dégagement de bulles qui dure plus plus ou moins longtemps. Les eaux acidules ou gazeuses sont froides. Leur saveur aigrelette, au moment de l'émergence, est souvent remplacée par une saveur légèrement saline, ou même alcaline, lorsque la plus grande partie de l'acide carbonique s'est dégagée. En effet, les eaux gazeuses naturelles ne représentent jamais une solution d'acide carbonique dans l'eau pure. Elles renferment toujours une petite quantité de matières salines, principalement des carbonates sodique, calcique, magnésien et même des traces de chlorures et de sulfates. Telle est la composition des célèbres eaux de Seltz ou Niederselters (ancien duché de Nassau), de Condillac (Drôme), de Soultzmatt (Haut-Rhin), très-recherchées comme eaux de table.

Eaux alcalines. — Ces eaux possèdent une réaction alcaline, soit immédiatement au moment de l'émergence, soit après le dégagement du gaz carbonique libre. Cette réaction alcaline peut être due quelquefois à un silicate alcalin (Plombières), plus souvent à un carbo-

ɔalin. C'est le carbonate monosodique CO^3NaH, vulgairement bicarbonate de soude, qui existe dans la plupart de ces eaux, ıe temps qu'un excès de gaz carbonique. L'eau de Vichy ren- par litre, environ 5 grammes de ce sel. Les eaux de Cusset, ve, Vals, sont des eaux alcalines. Celle d'Ems (ancien duché au) se rapproche par sa composition de celle de Vichy ; mais moins riche en bicarbonate alcalin (2 grammes environ par renferme plus de chlorure de sodium (1 gramme par litre).

FERRUGINEUSES. — Presque toutes les eaux renferment des de fer en dissolution. On donne le nom de ferrugineuses à ui en contiennent assez pour acquérir une saveur atramen- des propriétés thérapeutiques spéciales. Le fer est contenu ɔs eaux sous trois états différents :

l'état de carbonate ferreux dissous à la faveur d'un excès carbonique ;

ɔ crénate ferreux. Berzelius a donné le nom d'acides créni- apocrénique à deux corps qu'il rattache à ces acides particu- ıi existent dans le terreau ou dans l'humus, et qu'on désigne s noms d'acides ulmique, humique, géique. Le crénate fer- ıt soluble dans l'eau. Sa constitution n'est pas connue.

ɔ sulfate ferreux.

onséquence, on distingue les eaux ferrugineuses en :

onatées (Orezza, en Corse ; Rippoldsau, dans le grand-duché ɔ ; Schwalbach, dans l'ancien duché de Nassau ; Spa, Pyrmont, gique) ;

ıatées (Bussang, Vosges ; Forges, Seine-Inférieure) ;

atées (Passy-Paris).

ı ces eaux, les sels ferreux ne sont jamais contenus en propor- otable. Beaucoup d'entre elles et de très-efficaces n'en renfer- pas plus de 4 à 5 centigrammes par litre. Exposées au contact ', les eaux ferrugineuses carbonatées perdent la plus grande de leur acide carbonique. De là un dépôt de carbonate fer- qui, en absorbant de l'oxygène, perd lui-même de l'acide ıique et finit par se transformer en hydrate ferrique brun. Tel mode de formation et la nature des dépôts ocreux que l'on 'que autour du point d'émergence des sources ferrugineuses.

ıx SALINES. — On range dans la classe des eaux minérales sa- ın grand nombre d'eaux chargées de divers sels neutres, parmi ɔls on comprend aussi les chlorures, bromures et iodures. Ce

sont généralement des sels de sodium, de magnésium et de calcium que l'on rencontre dans ces eaux. Selon la nature des principes qui y prédominent ou qui s'y montrent particulièrement actifs, on les a divisées en eaux chlorurées, eaux sulfatées et eaux bromo-iodurées.

Eaux salines chlorurées. Les chlorures que l'on rencontre dans ces eaux sont ceux de sodium, de magnésium, de calcium. Le chlorure de sodium est de beaucoup le plus abondant et constitue un des éléments les plus communs des eaux minérales. Il leur communique une saveur salée, franche, exempte d'amertume. Un grand nombre de ces sources salées servent à l'exploitation du chlorure de sodium. Après l'évaporation de l'eau et le dépôt du sel, il reste une eau mère dans laquelle se concentrent divers matériaux moins abondants, principalement les bromures et les iodures alcalins. La célèbre eau mère des salines de Kreuznach renferme une quantité notable de bromure et une petite proportion d'iodure alcalin.

L'eau de mer est une eau chlorurée. Tout le monde sait qu'elle renferme une quantité notable de chlorure de sodium (25 à 27 gr. pour 1000 gr.). Le sel marin y est accompagné par les chlorures de magnésium et de potassium, et par une quantité assez notable de sulfate de magnésie (6 à 7 gr. pour 1000).

Eaux salines sulfatées. Elles sont minéralisées par le sulfate de sodium, le sulfate magnésien ou le sulfate calcique. Parmi celles qui sont caractérisées par une forte proportion de sulfate de sodium, nous citerons celles de Carlsbad, en Bohême, qui renferment aussi du bicarbonate et du chlorure de sodium.

Les eaux purgatives d'Epsom, en Angleterre, renferment du sulfate de magnésie. Il en est de même des eaux de Sedlitz, de Saidschütz et de Pullna en Bohême, qui renferment, indépendamment du sulfate de magnésium, du sulfate de sodium. Leur saveur est amère.

Eaux bromo-iodurées. Un grand nombre d'eaux minérales renferment une petite quantité de bromures ou d'iodures, indépendamment des chlorures qui y sont contenus généralement en quantités prépondérantes. Parmi ces eaux, nous citerons celles de Kreuznach, de Nauheim, de Challes. Les eaux de la mer Morte, qui sont si riches en chlorures de magnésium et de sodium, renferment $4^{gr},3$ de bromure de magnésium pour 1000 gr.

EAUX SULFUREUSES. — On désigne sous ce nom les eaux minéralisées par un sulfure soluble ou par le gaz sulfhydrique. On les a divisées en eaux *sulfureuses* naturelles et en eaux *sulfureuses* acci-

telles. Les premières renferment du sulfure de sodium. Elles sont iéralement thermales et peu riches en matériaux solides. Les eaux ictives des Pyrénées ne renferment pas en dissolution plus de 25 55 centigrammes de matériaux solides par litre. La célèbre eau fureuse de Bagnères-de-Luchon, qui compte parmi les plus hes, ne renferme pas au delà de 78 milligrammes de sulfure de lium pour 1000 grammes. Elles laissent toutes dégager du gaz ite au point d'émergence.

Parmi les autres matériaux qu'elles renferment, il faut citer une tière organique azotée qui y est tenue en dissolution (barégine), qu'on y rencontre sous forme d'un dépôt gélatineux (glairine). ie faut pas confondre avec cette matière une substance organisée, ritable conferve, qu'on désigne sous le nom de *sulfuraire.* Au ntact de l'air, les eaux sulfureuses des Pyrénées s'altèrent en irant l'oxygène, action qui donne lieu à la formation d'un hypolfite ou quelquefois à un dépôt de soufre. On nomme eaux *dégé-rées* celles qui ont subi cette oxydation d'une manière complète

Les *eaux sulfureuses accidentelles* sont celles qui se forment r place, en quelque sorte, par la réduction des sulfates, et partiliérement du sulfate de calcium que renferment les eaux. Cette duction s'accomplit par l'action des matières organiques qui imègnent le sol, et dont les éléments combustibles, carbone et hyogène, enlèvent l'oxygène des sulfates. C'est ainsi que se forme au sulfureuse d'Enghien, aux portes de Paris.

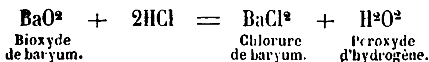
EAU OXYGÉNÉE OU PEROXYDE D'HYDROGÈNE.



H^2O^2

Découverte par Thenard en 1818.

Ce composé remarquable se forme par l'action du bioxyde de baryum sur l'acide chlorhydrique. On introduit dans de l'acide chlorydrique refroidi et étendu d'eau, du bioxyde de baryum préalablement trituré avec de l'eau. Il se dissout sans dégagement de gaz, n donnant du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée.



$$BaO^2 + 2HCl = BaCl^2 + H^2O^2$$

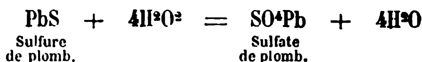
Bioxyde de baryum. — Chlorure de baryum. — Peroxyde d'hydrogène.

Convenablement *purifiée, l'eau oxygénée* est un liquide incolore,

inodore, épais, d'une densité de 1,452. Elle est très-instable et perd facilement la moitié de son oxygène pour se convertir en eau. Cette décomposition s'accomplit avec une vive effervescence lorsqu'on chauffe l'eau oxygénée vers 100°; elle a lieu au contact d'un grand nombre de corps qui tantôt restent inaltérés, tantôt s'oxydent, tantôt se réduisent eux-mêmes. De là trois genres de réactions que nous allons étudier.

1° On verse de l'eau oxygénée, ou plus simplement de l'eau chargée d'eau oxygénée, dans une éprouvette renfermant du peroxyde de manganèse; à l'instant même, le peroxyde d'hydrogène se décompose avec une vive effervescence en eau et en oxygène. Quant au peroxyde de manganèse, il reste inaltéré. Le platine divisé, l'or, l'argent, le charbon agissent de la même manière.

2° Le peroxyde d'hydrogène oxyde énergiquement l'arsenic, le sélénium, qu'il transforme en acides arsénique et sélénique. Il convertit le sulfure de plomb en sulfate.



$$PbS + 4H^2O^2 = SO^4Pb + 4H^2O$$

Sulfure de plomb. — Sulfate de plomb.

3° Le permanganate de potassium, MnO^4K, est un sel très-riche en oxygène; en se dissolvant dans l'eau, il forme une solution d'un pourpre intense. Qu'on y verse une solution acide de peroxyde d'hydrogène, elle va se décolorer à l'instant même. L'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxygénée s'ajoute, dans ce cas, à l'oxygène provenant de la réduction du permanganate, et tous deux se dégagent à l'état d'oxygène libre. Le permanganate se convertit en sel manganeux; il se forme en même temps un sel de potassium.

Qu'on verse une solution acide d'eau oxygénée dans une solution de bichromate de potassium, celle-ci se colorera en bleu foncé; mais cette coloration disparaîtra rapidement pour faire place à une teinte verte. En même temps, on observe un vif dégagement d'oxygène. La réaction terminée, la liqueur renferme un sel chromique vert.

Ici l'action de l'eau oxygénée est complexe : une portion oxyde l'acide chromique et le fait passer un instant à l'état d'acide perchromique bleu. Mais celui-ci se réduit aussitôt, avec dégagement d'oxygène au contact d'une autre portion d'eau oxygénée, qui perd elle-même la moitié de son oxygène.

Le gaz oxygène qui se dégage provient donc à la fois de l'acide

omique et du peroxyde d'hydrogène, tous deux sursaturés ène et qui se réduisent tous deux. Au reste, on peut soustraire perchromique formé à l'action du peroxyde d'hydrogène en en agitant immédiatement la liqueur avec de l'éther : celui-ci re en bleu foncé, en dissolvant l'acide perchromique.

expériences de réduction offrent un haut intérêt et n'admet- l'une seule interprétation. Comment expliquer ce fait que des sursaturés d'oxygène se réduisent réciproquement en perdant ygène, si ce n'est en admettant que l'oxygène de l'un pos- ne certaine affinité pour l'oxygène de l'autre, que l'oxygène ui se dégage est formé par l'union de 2 atomes d'oxygène pro- l'un de l'eau oxygénée, l'autre de l'acide perchromique ou de permanganique? Ces 2 atomes s'unissent pour former une le d'oxygène OO. Celle-ci représente l'oxygène à l'état de li- t occupe 2 volumes. Ce serait donc une véritable combinaison, s rencontrons ici pour la première fois cette notion impor- que les atomes de certains corps simples ne sont pas isolés 'ils sont libres, mais combinés deux à deux, rivés l'un à l'autre force chimique. L'oxygène libre serait donc l'oxyde d'oxygène, naison d'un atome d'oxygène avec un second atome d'oxygène, t formant une molécule et occupant 2 volumes comme la ule d'eau.

1 molécule d'eau.	$H^2O = 2$ vol.
1 molécule d'oxygène.	$O\,O = 2$ vol.

'oxyde d'oxygène ou l'oxygène libre répond en quelque sorte de d'hydrogène ou à l'eau, il existe un peroxyde d'oxygène rrespond au peroxyde d'hydrogène ou à l'eau oxygénée ; c'est e.

Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).	H^2O^2
Peroxyde d'oxygène (ozone).	$O\,O^2$

SOUFRE

S = 32

Densité de vapeur rapportée à l'air.	2,22
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène	32
Poids atomique.	32

soufre jaune est connu depuis les temps les plus reculés. Dans

certaines contrées volcaniques, on le trouve à la surface de la terre, à l'état natif. La Sicile et l'Islande en offrent des dépôts considérables dans le voisinage des volcans éteints (solfatares). Pour le séparer des matières terreuses qui l'accompagnent, on lui fait subir, en Sicile, une distillation dans des pots de terre (*fig.* 32). Ces pots sont rangés sur deux files dans des fourneaux, et communiquent par des tubulures latérales avec d'autres pots, placés en dehors des fourneaux, et dans lesquels la vapeur de soufre se condense.



Fig. 32.

On obtient ainsi le *soufre brut*. Il est encore mélangé de matières étrangères dont on le débarrasse par une nouvelle distillation. Cette opération, qu'on désigne sous le nom de *raffinage*, s'exécute dans l'appareil suivant.

Un cylindre en fonte A (*fig.* 33) placé horizontalement reçoit du soufre fondu. Celui-ci y est amené par le tube *a b* au sortir de la chaudière supérieure C, qui est chauffée par les gaz de la flamme et qui sert de réservoir.

La vapeur de soufre se rend dans une grande chambre en maçonnerie B, dont le sol, légèrement incliné, conduit le soufre condensé, liquide, vers une ouverture H qu'on peut déboucher à volonté.

Jn registre R, mis en mouvement par une tige articulée, permet fermer et d'ouvrir l'embouchure du cylindre. La chambre porte a voûte une soupape K qui livre passage à l'air dilaté.

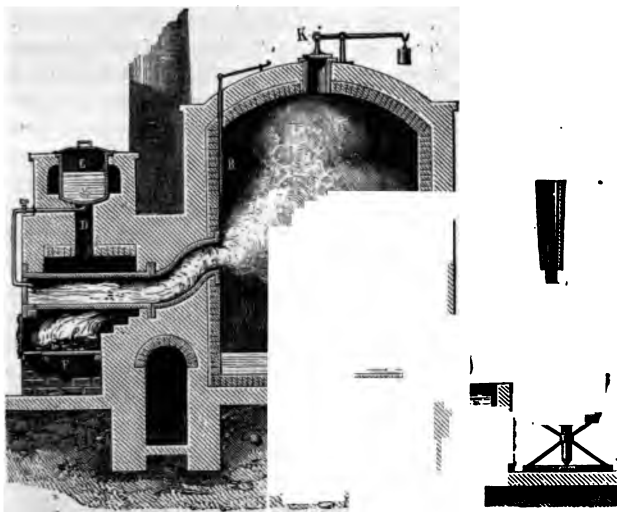


Fig. 33.

Au commencement de l'opération, les parois de la chambre étant oides, le soufre s'y condense sous forme d'une poussière fine ı'on nomme *fleur de soufre*. Mais lorsque dans le cours de la dis- llation, les parois se sont échauffées au-dessus du point de fusion u soufre, la vapeur se condense en un liquide. En ouvrant la igole G, on reçoit ce soufre liquide dans une chaudière E ; de là n le distribue dans des moules coniques, où il se solidifie. On ob- ient ainsi le *soufre en canons*.

Propriétés physiques. — Le soufre est un corps solide, d'un aune citron. Il est insipide, inodore, friable. Il conduit mal la chaleur et l'électricité. Un bâton de soufre que l'on serre dans la main ou qu'on plonge dans l'eau chaude, fait entendre des craque- ments et finit par se rompre. Cet effet est dû à la dilatation inégale qu'éprouve, de la *circonférence au centre*, la masse peu conduc-

trice du soufre dont les particules cristallines sont d'ailleurs fail ment agrégées par la cohésion.

Le soufre possède une densité de 2,03 environ. Il fond à 111°,5, formant un liquide jaune brunâtre, transparent. Lorsqu'on lai refroidir lentement ce liquide jusqu'à ce qu'une croûte se soit form à la surface, qu'on perce celle-ci et qu'on décante la partie demeu liquide, on trouve, après avoir enlevé la croûte, l'intérieur du v. traversé par de longues aiguilles transparentes, flexibles, d'un jau brunâtre. Ces cristaux sont des prismes *obliques* à base rhom (clinorhombiques). Leur densité est égale à 1,98. Telle n'est po la seule forme cristalline que puisse affecter le soufre. Lorsqu abandonne à l'évaporation spontanée une solution de soufre da le sulfure de carbone, il s'y dépose, sous forme d'octaèdres droit base rhombe (orthorhombiques), présentant une densité de 2,| Cette forme est aussi celle du soufre cristallisé natif.

Le soufre cristallise donc sous deux formes distinctes, apparten à deux systèmes cristallins différents. Il est *dimorphe*. Chose (rieuse, les prismes formés par voie de fusion ne conservent longtemps leur transparence et leur flexibilité. Abandonnés pend quelque temps à la température ordinaire, ils deviennent opaq et cassants. Ils sont traversés maintenant par une multitude plans de clivage qui sont les faces d'octaèdres microscopiques se blables à ceux qu'on obtient par voie de dissolution.

Réciproquement, les cristaux octaédriques et transparents viennent opaques à leur tour, lorsqu'on les maintient pendant q que temps à 111°; ils se transforment en une multitude de pe cristaux de soufre prismatique. On le voit, les deux modificati cristallines du soufre peuvent se transformer l'une dans l'au Elles constituent un curieux exemple de dimorphisme.

Le soufre, fondu dans un tube scellé à la lampe, peut res longtemps liquide au-dessous de son point de solidification or naire; on dit alors qu'il est en *surfusion*. Lorsqu'ensuite il se s difie, il cristallise en octaèdres volumineux, présentant la for des cristaux de soufre natif (Schützenberger).

Il existe d'autres modifications amorphes du soufre.

Expériences. Je chauffe du soufre, dans un petit matras, au-des de son point de fusion en élevant graduellement la températu il prend peu à peu une consistance épaisse et une couleur foncée ?20°, il s'est coloré en rouge brun et est devenu très-épais.

ns cet état, je le verse dans l'eau froide, il s'y prend en une masse olle, transparente, jaune brunâtre, élastique. Ce soufre a perdu ute apparence cristalline : il est devenu *amorphe*. C'est le *soufre ou*. Abandonné pendant quelques jours à lui-même, il durcit, evient opaque et reprend les propriétés du soufre ordinaire. Ce hangement s'accomplit immédiatement si l'on chauffe le soufre mou à 90° ou 95° ; il est accompagné, dans ce cas, d'un dégagement le chaleur sensible (Regnault).

Il existe deux modifications du soufre mou. Traité par le sulfure de carbone, il s'y dissout en partie et laisse un résidu. La partie soluble constitue le *soufre mou soluble;* le résidu, le *soufre mou insoluble* (Ch. Sainte-Claire-Deville). Dans la fleur de soufre récemment sublimée le soufre existe à l'état amorphe.

Le soufre entre en ébullition à 440°; sa vapeur est rouge. A 500°, elle présente une densité de 6,654 (Dumas). Vers 1000° cette densité devient trois fois moins considérable. Déterminée à 860° et ramenée par le calcul à 0°, elle est égale à 2,22, d'après MM. H. Deville et Troost. Rapportée à l'hydrogène, cette densité est égale à 32. C'est là la densité de vapeur normale du soufre qui donne le poids de son atome. Si un volume d'hydrogène pèse 1, un volume de vapeur de soufre pèse 32 ; 32 est donc le poids atomique du soufre.

Mais à une température peu supérieure à celle du point d'ébullition, la densité de vapeur du soufre est égale à 6,6. A cette température la vapeur de soufre est donc trois fois plus dense qu'à 860°.

Le soufre est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool. Il est plus soluble dans l'éther, dans la benzine. Son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone.

Propriétés chimiques. — Le soufre est doué d'affinités énergiques. Il se combine directement avec une foule de corps simples. Chacun sait qu'il est combustible et qu'il brûle avec une flamme bleue. Sa combustion dans l'air ou dans l'oxygène donne naissance à l'acide sulfureux anhydre.

Le soufre s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, au phosphore, à l'arsenic, au charbon. Il se combine avec un grand nombre de métaux. Le fer et le cuivre brûlent dans la vapeur de soufre. Les sulfures ainsi formés, et dans lesquels le soufre joue le rôle de corps comburant, possèdent en général la constitution atomique des oxydes correspondants. Ainsi le composé de soufre et de charbon, qu'on *nomme sulfure de* carbone, est l'analogue à

gaz carbonique qui prend naissance par la combustion du charbon Et cette analogie se poursuit dans une foule de composés oxygéné et sulfurés. En voici des exemples :

H^2O eau.	K^2O oxyde } de potassium.
H^2S hydrogène sulfuré.	K^2S sulfure } de potassium.
KHS hydrate } de potassium.	BaO oxyde } de baryum.
KHO sulfhydrate } de potassium.	BaS sulfure } de baryum.
CO^2 anhydride carbonique.	CO^3K^2 carbonate } de potassium.
CS^2 sulfide carbonique.	CS^3K^2 sulfocarbonate } de potassium.

ACIDE SULFHYDRIQUE OU HYDROGÈNE SULFURÉ.

H^2S.

Densité rapportée à l'air.................. = 1 192
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.)... 17
Poids moléculaire (poids de 2 vol.)........... 34

Entrevu par Meyer et Rouelle, étudié par Scheele (1777) et par Berthollet.

Préparation. — On prépare le gaz sulfhydrique en chauffant doucement dans un ballon A (*fig.* 34) du sulfure d'antimoine avec

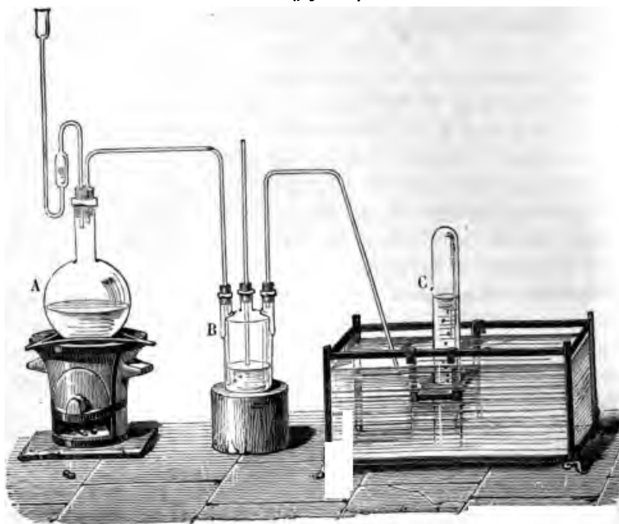
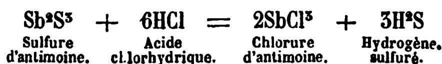


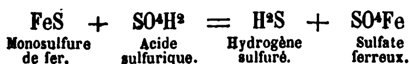
Fig. 34.

ı l'acide chlorhydrique. On dirige le gaz qui se dégage, d'abo ns un flacon laveur B, puis dans des vases remplis d'eau C.

La réaction qui donne naissance au gaz sulfhydrique est exprimée par l'équation suivante :



On peut aussi préparer ce gaz en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur le monosulfure de fer. L'action a lieu à froid et est exprimée par l'équation suivante :



Comme on fait un grand usage de l'hydrogène sulfuré dans les laboratoires, on peut se servir de l'appareil suivant (*fig.* 35), com-

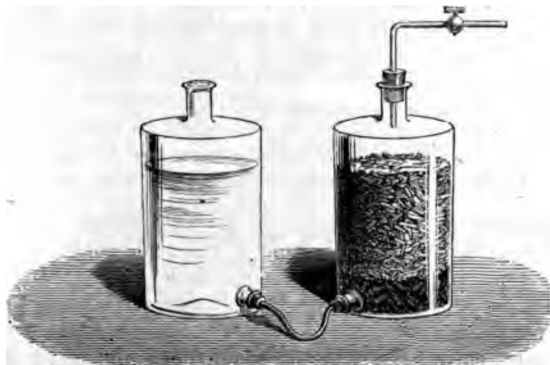


Fig. 35.

›sé de deux grands flacons égaux, de 7 à 8 litres de capacité. On s met en communication par leur tubulure inférieure, à l'aide d'un os tube de caoutchouc. Dans l'un d'eux, on place d'abord un lit : coke, corps inerte qui n'est poins attaqué par l'acide sulfurique. r le coke, on dispose du monosulfure de fer en morceaux. Le ulot de ce flacon est fermé par un bouchon qui livre passage à un be recourbé à angle droit. On peut fermer ce dernier à l'aide d'un binet. Dans le second flacon, on verse de l'acide sulfurique étendu :au. Le robinet *du premier étant* ouvert, l'acide va s'élever

même niveau dans les deux flacons. Arrivant dans le premier à la hauteur du sulfure de fer, il va réagir sur celui-ci, en formant de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz chassera d'abord l'air du flacon et se dégagera ensuite à son tour. Si l'on ferme ensuite le robinet, le gaz, continuant à se produire, refoulera le liquide dans le second flacon où il s'élèvera, et le dégagement de gaz cessera aussitôt que le liquide acide ne baignera plus le sulfure de fer. Le premier flacon sera alors un réservoir d'hydrogène sulfuré, et le gaz y sera contenu sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère, et qu'on pourra augmenter en soulevant le second flacon. Pour faire écouler l'hydrogène sulfuré, il suffit d'ouvrir le robinet : en l'ouvrant plus ou moins, on règle cet écoulement.

Propriétés physiques. — L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore. Il est doué d'une odeur pénétrante d'œufs pourris. Sous la pression de 17 atmosphères, il se condense en un liquide transparent, fortement réfringent et possédant une densité de 0,91 environ. Ce liquide se solidifie à — 85°,5 en une masse blanche cristalline (Faraday).

L'hydrogène sulfuré se dissout dans l'eau

A 0° celle-ci en dissout.	4 vol., 37
A 10°	3 vol., 58
A 20°	2 vol., 90

Composition. — 2 volumes de gaz sulfhydrique renferment 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de soufre.

Expérience. On fait passer dans une cloche courbe, remplie de mercure, un volume donné de ce gaz, on introduit ensuite, dans la partie recourbée, un morceau d'étain et on chauffe celui-ci pendant 20 minutes environ. Le gaz sulfhydrique est décomposé ; le soufre se porte sur l'étain et l'hydrogène est mis en liberté. Après le refroidissement il occupe, toutes corrections faites, un volume exactement égal à celui de l'hydrogène sulfuré.

Si donc de la densité de l'hydrogène sulfuré.	17
On retranche la densité de l'hydrogène.	1
On trouve le nombre	16

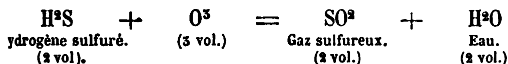
qui représente la demi-densité de la vapeur de soufre (page 89). On en conclut que 1 volume d'hydrogène sulfuré renferme, pour 1 volume d'hydrogène, $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de soufre ; ce qui conduit à la composition volumétrique indiquée plus haut.

voit aussi que l'hydrogène sulfuré possède exactement la tution chimique de la vapeur d'eau.

$H^2O = 2^{vol.}$ de vapeur d'eau représentant une molécule.
$H^2S = 2^{vol.}$ d'hydrogène sulfuré *id.*

ıalogie du soufre avec l'oxygène se manifeste ici d'une manière ınte. 1 atome de chacun de ces éléments s'unit à 2 atomes ·ogène. On exprime cela en disant qu'ils sont, l'un et l'autre, *ıiques.*

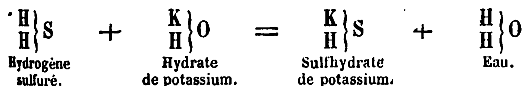
›priétés chimiques. — L'hydrogène sulfuré brûle à l'air, ıtact d'un corps enflammé. Sa flamme est bleuâtre. Les produits de sa combustion complète sont l'eau et l'anhydride sulfureux, ıvec 1 fois $\frac{1}{2}$ son volume d'oxygène, il détone sous l'influence chaleur ou de l'étincelle électrique.



c une quantité d'oxygène insuffisante, la combustion est inète et il se dépose du soufre.

: le concours de l'eau, cette oxydation s'accomplit à la temıre ordinaire, en donnant lieu à un dépôt de soufre. En prée de l'humidité et de matières poreuses, elle va plus loin et naissance à de l'acide sulfurique.

ydrogène sulfuré présente une faible réaction acide. Il colore ıture de tournesol en rouge vineux. Lorsqu'on le fait réagir potasse caustique, il se forme de l'eau et du sulfhydrate de sium.



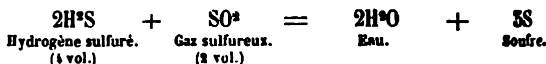
chlore, le brome et l'iode décomposent l'hydrogène sulfuré en ›arant de son hydrogène. Lorsque ces corps sont secs, l'action rès-énergique et le soufre s'unit à l'excès du corps simple em-. En présence de l'eau, le soufre est mis en liberté.

s corps riches en oxygène décomposent très-facilement l'hydro- sulfuré.

:périences. 1° Je verse quelques gouttes d'acide azotique mo'draté dans un flacon rempli de *gaz sulfhydrique* sec, et je vois

celui-ci s'enflammer immédiatement. L'acide azotique lui céd de l'oxygène, il se forme de l'eau et du soufre, et d'abondantes v peurs rouges apparaissent en même temps.

2° Je mélange, sur la cuve à mercure, 4 volumes d'hydrogè sulfuré et 2 volumes de gaz sulfureux et je vois se produire imm diatement un dépôt de soufre.

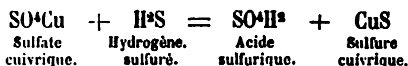


$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + 3S$$

Hydrogène sulfuré. (4 vol.) — Gaz sulfureux. (2 vol.) — Eau. — Soufre.

L'hydrogène sulfuré décompose un grand nombre de solutio métalliques, en formant des sulfures insolubles qui se précipitent

Expériences. 1° Je verse une solution d'hydrogène sulfuré da cette belle liqueur bleue, qui est une solution de vitriol bleu ou sulfate cuivrique, et j'obtiens immédiatement un précipité br noir de sulfure cuivrique. La réaction est représentée par l'équati suivante :



$$SO^4Cu + H^2S = SO^4H^2 + CuS$$

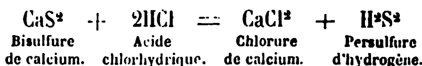
Sulfate cuivrique. — Hydrogène sulfuré. — Acide sulfurique. — Sulfure cuivrique.

2° En vertu d'une réaction analogue, un papier imprégné d'a tate de plomb, que je plonge dans une éprouvette remplie de sulfhydrique, noircit instantanément par suite de la formation sulfure de plomb.

Le gaz sulfhydrique est un violent poison.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

Ce composé, découvert par Thenard, est analogue au perox d'hydrogène. Pour l'obtenir on verse, goutte à goutte, une dis lution de bisulfure de calcium dans de l'acide chlorhydrique.



$$CaS^2 + 2HCl = CaCl^2 + H^2S^2$$

Bisulfure de calcium. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de calcium. — Persulfure d'hydrogène.

Il se forme du persulfure d'hydrogène qui se rassemble au fo du vase sous forme d'une huile jaunâtre, douée d'une odeur dés gréable, irritante. Vers 60 ou 70° il se décompose rapidement gaz sulfhydrique et en soufre,



$$H^2S^2 = H^2S + S$$

Cette décomposition se produit lentement à la température ordinaire.

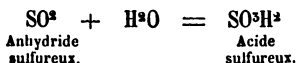
M. Hofmann attribue au persulfure d'hydrogène la formule H^2S^3. Il a obtenu, en effet, une combinaison de ce corps avec un alcali organique, la strychnine, combinaison dont l'analyse l'a conduit à admettre 3 atomes de soufre dans une molécule de persulfure d'hydrogène.

ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

1° Le soufre forme avec l'oxygène deux combinaisons, savoir :

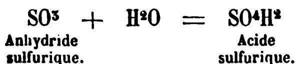
L'anhydride sulfureux ou acide sulfureux anhydre, SO^2.
L'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre, SO^3.

2° En fixant une molécule d'eau, ces deux acides anhydres se transforment en acides hydratés.



$$SO^2 + H^2O = SO^3H^2$$

Anhydride sulfureux. — Acide sulfureux.



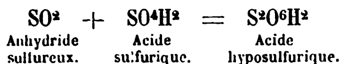
$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2$$

Anhydride sulfurique. — Acide sulfurique.

3° Il existe d'autres acides du soufre, dont les plus importants sont l'acide hyposulfurique et l'acide hyposulfureux. Ce dernier représente l'acide sulfo-sulfurique, c'est-à-dire de l'acide sulfurique dont 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de soufre,

SO^4H^2 acide sulfurique.
$S(O^3S)H^2$ acide sulfosulfurique (hyposulfureux).

Quant à l'acide hyposulfurique, on peut le considérer comme résultant de l'addition de l'acide sulfureux anhydre à l'acide sulfurique.



$$SO^2 + SO^4H^2 = S^2O^6H^2$$

Anhydride sulfureux. — Acide sulfurique. — Acide hyposulfurique.

4° Les acides du soufre que nous venons de mentionner ne sont pas les seuls que l'on connaisse.

L'acide hyposulfurique, qu'on nomme aussi dithionique, est le premier terme d'une série d'acides qui renferment tous 2 atomes

d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène pour une quantité régulièrement croissante d'atomes de soufre. On nomme cette série *thionique*. Voici la nomenclature et la composition des acides qui en font partie :

$S^2O^6H^2$ acide hyposulfurique (dithionique).
$S^3O^6H^2$ — trithionique.
$S^4O^6H^2$ — tétrathionique.
$S^5O^6H^2$ — pentathionique.

5° Tout récemment M. Schützenberger a fait connaître un nouvel acide du soufre qu'il a désigné sous le nom d'acide *hydrosulfureux* et qui se forme par l'action du zinc sur l'acide sulfureux. (Voir plus loin.) La composition de cet acide est représentée par la formule



$$SO^2H^2$$

Il existe des rapports de composition intéressants entre cet acide et les acides sulfureux et sulfurique.

SO^2H^2 acide hydrosulfureux.
SO^3H^2 acide sulfureux hydraté (non isolé).
SO^4H^2 acide sulfurique.

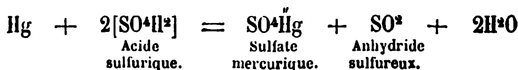
ANHYDRIDE SULFUREUX OU ACIDE SULFUREUX ANHYDRE.



$$SO^2$$

Densité rapportée à l'air.	2,234
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	32
Poids moléculaire (poids de 2 volumes).	64

Pour préparer le gaz sulfureux on décompose l'acide sulfurique par le mercure. On introduit le métal et l'acide dans un ballon (*fig.* 36) muni d'un tube de dégagement. On chauffe et l'on recueille le gaz sur la cuve à mercure. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :



$$Hg + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2[SO^4H^2]} = \underset{\text{Sulfate mercurique.}}{SO^4\overset{''}{Hg}} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + 2H^2O$$

On a souvent besoin dans les laboratoires d'une solution d'acide sulfureux dans l'eau. Pour la préparer, on peut réduire l'acide sul-

furique par le charbon ; les produits de la réaction sont l'eau, les gaz sulfureux et carbonique.



$$2[SO^4H^2] + C = 2SO^2 + CO^2 + 2H^2O$$

Acide sulfurique. — Gaz sulfureux. — Gaz carbonique. — Eau.

On dirige les deux gaz dans des flacons remplis d'eau ; celle-ci se charge de gaz sulfureux et ne dissout qu'une quantité insignifiante de gaz carbonique.

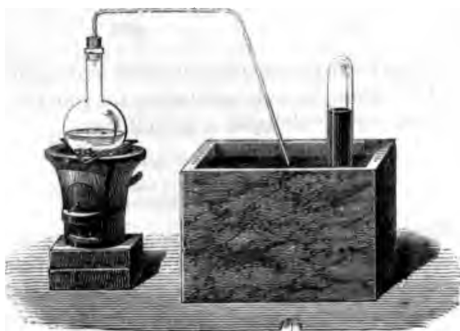


Fig. 36.

Propriétés physiques. — Le gaz sulfureux est incolore ; son odeur est piquante et suffocante. Il se liquéfie facilement lorsqu'on le dirige dans un vase refroidi par un mélange de glace et de sel marin. Il se condense, à la température ordinaire, sous une pression d'environ 2 atmosphères. Liquide, il possède une densité de 1,45. Il bout à — 10° et produit un grand froid en se vaporisant.

L'eau à 0° dissout 79,9 fois son volume de gaz sulfureux à 0° et seulement 39,4 volumes à 20°.

Expériences. 1° Je verse dans une capsule de porcelaine une petite quantité de mercure, que je recouvre d'une couche épaisse d'anhydride sulfureux liquide ; je favorise l'évaporation de ce dernier en dirigeant à sa surface un vif courant d'air à l'aide d'un soufflet. J'obtiens un culot de mercure solidifié.

2° Je verse de l'anhydride sulfureux liquide dans un verre d'eau, il s'y dissout en partie, *mais l'excès, chauffé* par la masse

quide, se vaporise subitement et, empruntant la chaleur de l'eau, congèle celle-ci sur-le-champ.

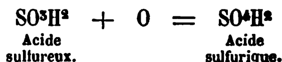
Propriétés chimiques. — Le gaz sulfureux est indécomposable par la chaleur. Il est incombustible et éteint les corps en combustion.

Sa propriété la plus saillante est son affinité pour l'oxygène. Que l'on fasse passer dans un tube renfermant de l'éponge de platine légèrement chauffée un mélange de 2 volumes de gaz sulfureux et de 1 volume d'oxygène, il se formera, par la combinaison des deux gaz, de l'acide sulfurique anhydre (Kuhlmann).



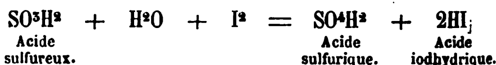
$$SO^2 + O = SO^3$$

En solution dans l'eau, l'acide sulfureux attire lentement l'oxygène et se convertit de même en acide sulfurique. On peut admettre que cette solution renferme le véritable acide sulfureux.



$$\underset{\text{Acide sulfureux.}}{SO^3H^2} + O = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2}$$

L'acide sulfureux réduit une foule de corps oxygénés. Il s'empare, à la température ordinaire, de l'oxygène de l'acide iodique et met l'iode en liberté ; mais celui-ci disparaît de nouveau par l'addition d'un excès d'acide sulfureux : il se forme alors de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfurique.



$$\underset{\text{Acide sulfureux.}}{SO^3H^2} + H^2O + I^2 = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2HI}$$

Il décolore la solution pourpre de permanganate de potassium, avec formation de sulfate manganeux et de sulfate de potassium. Il convertit l'acide arsénique en acide arsénieux. Dans toutes ces réactions, il se transforme en acide sulfurique. En voici une autre analogue aux précédentes et digne d'intérêt.

Expérience. Je fais passer dans une cloche remplie de gaz sulfureux et renversée sur la cuve à mercure du bioxyde de plomb ; celui-ci absorbe aussitôt le gaz sulfureux et se convertit en une poudre blanche qui est du sulfate plombique.



$$\underset{\text{Peroxyde plombique.}}{PbO^2} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} = \underset{\text{Sulfate plombique.}}{SO^4Pb}$$

Le chlore peut s'unir directement à l'anhydride sulfureux.

squ'on expose à l'action directe et prolongée du soleil un mé-
ı volumes égaux de chlore et d'anhydride sulfureux, les deux
combinent pour former un liquide possédant une odeur suf-
e, c'est le ***chlorure de sulfuryle.*** Sa densité est égale à 1,66
point d'ébullition est situé à 77°. On peut l'envisager comme
:ide sulfurique anhydre, dont 1 atome d'oxygène aurait été
acé par 2 atomes de chlore. Aussi M. Regnault, qui l'a décou-
'a-t-il nommé acide chlorosulfurique.

^{3} = $(SO^2)''O$ = oxyde de sulfuryle, acide sulfurique anhydre.
$^2Cl^2$ = $(SO^2)''Cl^2$ = chlorure de sulfuryle, acide chlorosulfurique.

s ces réactions, où l'anhydride sulfureux fixe directement soit
ne d'oxygène, soit 2 atomes de chlore, il joue le rôle d'un
simple, d'un ***radical composé***, et ce radical est ***diatomique***,
qu'il s'unit à 2 atomes de chlore ou à 1 atome d'oxygène, qui
ıut à 2 atomes de chlore. Dans les formules précédentes, le
ère diatomique du radical sulfuryle (SO^2) est exprimé par les
ts ″.

:ide sulfureux décolore diverses matières végétales et ani-
.

érience. Je plonge dans une solution de gaz sulfureux un
et de violettes et je les vois blanchir au bout de quelques
ıts.

s les arts, on se sert de l'acide sulfureux pour blanchir la laine.

ACIDE HYDROSULFUREUX.



cide sulfureux qui réduit une foule de corps est réduit à son
orsqu'on fait réagir le zinc sur sa solution aqueuse. On obtient
une liqueur jaune qui décolore énergiquement l'indigo et la
ıre de tournesol. (Schönbein.) M. Schützenberger a montré
ı liqueur douée de ces propriétés décolorantes renferme le sel
nc d'un nouvel acide du soufre qu'il nomme *hydrosulfureux.*
ıcide se forme, en effet, par la fixation de l'hydrogène sur
le sulfureux anhydre. La solution de cet acide agissant sur le
il tend à se dégager, en effet, de l'hydrogène lequel se fixe
ıne autre portion de l'*acide sulfureux*, de manière à la convertir

en acide hydrosulfureux. La formation de cet acide est donc représentée par les équations suivantes :

$$SO^2 + H^2O + Zn = SO^3Zn + H^2$$

Anhydride sulfureux. — Sulfite de zinc.

$$SO^2 + H^2 = SO^2H^2$$

Anhydride sulfureux. — Acide hydrosulfureux.

Traité par l'acide sulfurique très-étendu, il donne une liqueur d'un beau jaune orangé foncé, douée d'un pouvoir décolorant intense. Cette liqueur renferme l'acide hydrosulfureux. Elle se trouble bientôt et laisse déposer du soufre.

Cet acide est peu stable. Son sel de sodium l'est davantage. Ce dernier a pour composition SO^2HNa. Il absorbe facilement l'oxygène de l'air, en se convertissant en sulfite acide de sodium.

$$SO^2HNa + O = SO^3HNa$$

Hydrosulfite de sodium. — Sulfite acide de sodium.

Cette oxydation est aussi provoquée par l'intervention de certains sels métalliques, tels que ceux de cuivre, de mercure, de plomb. Dans ce cas, le métal est réduit et se précipite, et l'hydrosulfite se transforme en anhydride sulfureux.

$$SO^2HNa + SO^4Cu = SO^4NaH + SO^2 + Cu$$

Hydrosulfite de sodium. — Sulfate de cuivre. — Sulfate acide de sodium. — Anhydride sulfureux.

L'hydrosulfite de sodium peut s'obtenir par l'électrolyse d'une solution de sulfite acide de sodium. Dans ce cas, l'hydrogène au lieu de se dégager au pôle négatif, se porte sur le sulfite et le transforme en hydrosulfite :

$$SO^3HNa + H^2 = SO^2HNa + H^2O$$

Sulfite acide de sodium. — Hydrosulfite de sodium.

NHYDRIDE SULFURIQUE OU ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.



SO^3

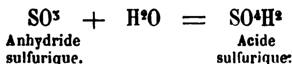
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). . . 40
Poids de la molécule SO^3 (poids de 2 vol.). 80

se forme par la fixation de l'oxygène sur le gaz sulfureux sec, résence de l'éponge de platine (p. 97).

ur le préparer, on chauffe doucement dans une cornue de le sulfurique fumant ou de Nordhausen. Il s'en dégage des urs que l'on reçoit dans un ballon entouré d'un mélange réfrint : elles s'y condensent sous forme d'une masse blanche, parence fibreuse et douée d'un éclat soyeux.

anhydride sulfurique bout de 30° à 35°. A la température ordie, il répand à l'air d'épaisses vapeurs blanches dues à la consation de l'humidité atmosphérique. Sa propriété la plus frapte est son affinité énergique pour l'eau.

orsqu'on projette de l'anhydride sulfurique dans de l'eau, la comison des deux corps s'accomplit avec une telle énergie, qu'une ion de l'eau est subitement vaporisée ; de là un bruissement anale à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau. a réaction donne naissance à de l'acide sulfurique hydraté.



$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2$$

Anhydride sulfurique. — Acide sulfurique.

ACIDE SULFURIQUE.

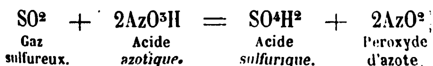


SO^4H^2

Poids moléculaire. 98

Cet acide, connu depuis des siècles, s'obtenait autrefois par la stillation du vitriol de fer. L'industrie, qui en consomme des uantités immenses, le fabrique aujourd'hui à peu de frais dans de astes appareils connus sous le nom de *chambres de plomb*.

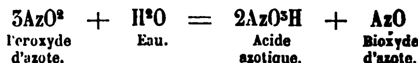
On y fait arriver du gaz sulfureux : il y rencontre de l'acide azoique qu'il désoxyde.



$$SO^2 + 2AzO^3H = SO^4H^2 + 2AzO^2$$

Gaz sulfureux. — Acide *azotique*. — Acide *sulfurique*. — Peroxyde d'azote.

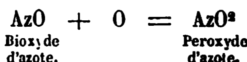
Les produits de cette première réaction sont donc de l'acide sulfurique et du peroxyde d'azote (vapeurs rouges); mais celui-ci est décomposé par de la vapeur d'eau qu'on injecte dans les chambres, l'acide azotique est régénéré et il se forme du bioxyde d'azote.



$$3AzO^2 + H^2O = 2AzO^3H + AzO$$

Peroxyde d'azote. Eau. Acide azotique. Bioxyde d'azote.

Mais le bioxyde d'azote n'est point perdu ; il fixe l'oxygène de l'air contenu dans les chambres pour redevenir peroxyde d'azote.



$$AzO + O = AzO^2$$

Bioxyde d'azote. Peroxyde d'azote.

A son tour, ce dernier, sans cesse reformé, reproduit sans cesse sous l'influence de l'eau, de l'acide azotique et du bioxyde d'azote, et le gaz sulfureux, qui arrive continuellement dans les chambres, y trouve toujours l'acide azotique régénéré et prêt à le convertir en acide sulfurique. C'est un cercle d'opérations qui, théoriquement, ne donne lieu à aucun résidu, et qui permet une transformation continue de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique.

En définitive, c'est l'oxygène de l'air, sans cesse absorbé par le bioxyde d'azote, qui fait les frais de cette oxydation du gaz sulfureux; l'acide azotique en est l'agent direct ; le bioxyde d'azote en est l'intermédiaire, car il est le véhicule de l'oxygène.

La figure 37 représente une coupe générale des chambres de plomb dans lesquelles s'effectuent les opérations que l'on vient d'indiquer.

On brûle le soufre dans deux fourneaux accouplés A A. La chaleur dégagée est employée à chauffer l'eau dans les chaudières superposées au foyer et d'où la vapeur est distribuée dans les chambres par un système de tubes *c d*. Le gaz sulfureux s'élève avec un grand excès d'air dans les tuyaux B B et se rend d'abord dans un tambour en plomb C. Sur les tablettes inclinées qui y sont disposées, coule une nappe mince d'acide sulfurique, chargé de produits nitreux. Les gaz se rendent ensuite successivement dans une première chambre C; puis dans la chambre D, où ils rencontrent l'acide azotique, qui tombe en nappes minces et par une double cascade E E, de manière à présenter une large surface au gaz sulfureux. L'acide sulfurique, qui se forme et qui se condense dans cette chambre, est chargé de

oduits azotés. On le fait couler par un conduit incliné dans la aambre C, où il rencontre un excès d'acide sulfureux, et qui porte nom de *dénitrificateur*.

Au sortir de la chambre D, le gaz sulfureux, l'excès d'air et la va-ur du peroxyde d'azote se rendent dans la grande chambre H H, ui reçoit plusieurs jets de vapeur d'eau. C'est là que se forme la us grande partie de l'acide sulfurique, et la réaction se complète ıns une dernière chambre. Dans notre figure, ces deux chambres ınt coupées. En quittant la dernière, les gaz traversent un réfri-ırant, où la condensation s'achève. Enfin ils sont dirigés dans un mbour en plomb R, rempli de coke, sur lequel sont déversés de inces filets d'acide sulfurique sortant du réservoir O. Cet acide se ıarge de produits nitreux et descend par le tube *ba* dans le réser-ʋir *i*, situé près du fourneau.

Dès que ce réservoir est plein, on ferme le robinet *r* et on ouvre robinet *r'*. On donne ainsi accès à la vapeur d'eau, dont la pres-on fait monter l'acide dans le réservoir supérieur *g*, qui sert à ali-ıenter le premier tambour. Le gaz qui s'échappe du dernier tam-our est de l'azote chargé d'une quantité insignifiante de gaz nitreux t peut-être d'une petite quantité de protoxyde d'azote.

L'acide qui sort des chambres de plomb n'est point suffisamment oncentré. Il ne marque que 50° à l'aréomètre de Baumé. On le hauffe d'abord dans des bassines de plomb jusqu'à ce qu'il marque 0°, et l'on achève la concentration dans de grandes cornues de latine. On débarrasse ainsi l'acide sulfurique de l'eau qu'il renferme n excès et qui se volatilise. Il reste un acide marquant 66° et pré-entant une densité de 1,842.

Nous devons ajouter que, depuis quelques années, on brûle dans beaucoup de fabriques des pyrites, qui dégagent, par leur combus-tion, du gaz sulfureux, et laissent un résidu d'oxyde ferrique.

Purification de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique du commerce renferme souvent des impuretés. Il tient en dissolution une petite quantité de sulfate de plomb, provenant de l'attaque des bassines. Il est chargé de produits nitreux et quelquefois d'acide arsénique, dans le cas où des pyrites arsenicales ont été employées à sa préparation. Pour le débarrasser de ces corps étrangers, on peut se contenter de le distiller. Les produits nitreux se dégagent d'abord et se trouvent dans les premières portions distillées qu'on rejette. Ce qui passe en-suite est de l'acide *sulfurique pur. Le sul*fate plombique et l'acide

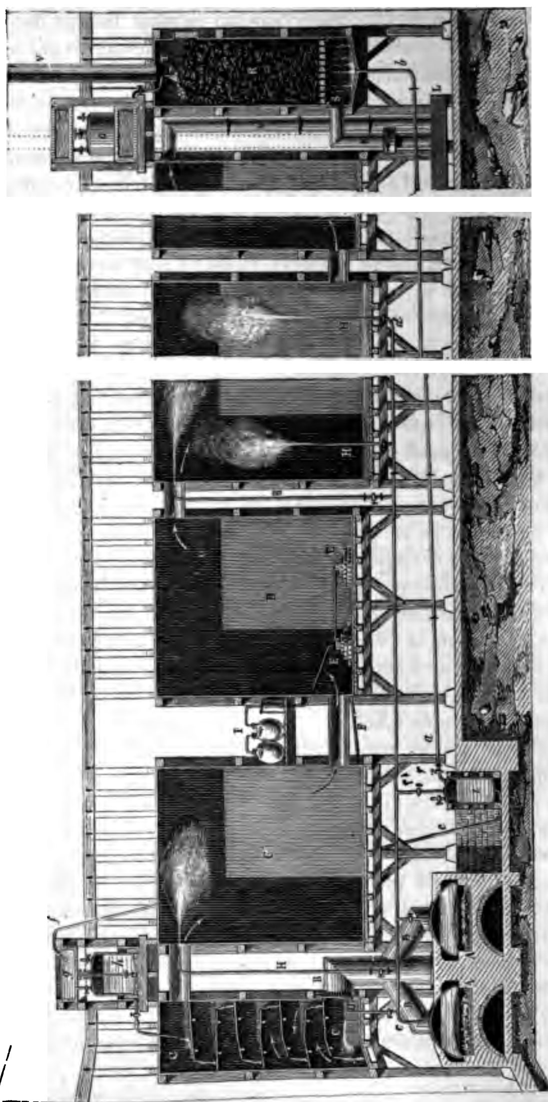


Fig. 37.

rsénique restent dans la cornue avec les dernières portions de l'acide, qu'on ne distille pas.

L'opération s'exécute dans une cornue de verre communiquant avec un ballon qu'on refroidit. On chauffe cette cornue latéralement, à l'aide d'une grille annulaire. On évite ainsi des soubresauts dangereux. Il est bon de placer dans la cornue quelques fils de platine et de la recouvrir d'un dôme en tôle.

Constitution de l'acide sulfurique. — L'oxygène se fixant directement sur le gaz sulfureux pour former de l'anhydride sulfurique, on peut considérer celui-ci comme l'oxyde de sulfuryle



$$SO^2O$$

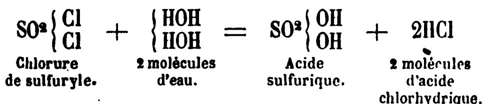
L'acide sulfurique ordinaire est l'hydrate de cet oxyde.



$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2$$

L'expérience suivante indique les relations qui existent entre les éléments dont se compose cet hydrate sulfurique.

Expérience. Je verse dans l'eau du chlorure de sulfuryle : il disparaît et donne naissance à de l'acide sulfurique et à de l'acide chlorhydrique.



$$SO^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix}\right. = SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2HCl$$

Chlorure de sulfuryle. — 2 molécules d'eau. — Acide sulfurique. — 2 molécules d'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique a donc pris naissance par suite de la décomposition de 2 molécules d'eau, dont 2 atomes d'hydrogène ont été enlevés par 2 atomes de chlore, tandis que le groupe SO^2 (p. 98) s'est substitué à ces 2 atomes d'hydrogène. On peut dire, en donnant à cette réaction une interprétation très-naturelle, que l'acide sulfurique dérive de 2 molécules d'eau, par la substitution du radical diatomique sulfuryle $(SO^2)''$ à 2 atomes d'hydrogène ;

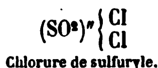


$$\begin{matrix}H.OH\\H.OH\end{matrix} \qquad (SO^2)''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

2 molécules d'eau. — Acide sulfurique.

Si l'on compare la composition de l'acide sulfurique à celle du chlorure de sulfuryle qui lui a donné naissance, dans cette expérience, on voit que l'un et l'autre composés renferment le même noyau ou radical SO^2, et qu'à la place des 2 atomes de chlore du chlorure l'acide renferme *deux groupes* OH. Le groupe OH est un

reste qui représente une molécule d'eau moins 1 atome d'hyd et qu'on nomme *oxhydryle*. L'acide sulfurique est formé noyau ou radical sulfuryle uni à deux oxhydryles qui rem les 2 atomes de chlore du chlorure de sulfuryle.


Chlorure de sulfuryle.


Acide sulfurique.

Propriétés physiques. — L'acide sulfurique est un liq colore, oléagineux. Sa densité est égale à 1,842 à 12° (Marign point d'ébullition est situé à 325°. Il se solidifie à —34°. Lo le fait cristalliser à plusieurs reprises à une basse températu ayant soin de décanter chaque fois la partie demeurée liqu modifie le point de fusion qui s'élève graduellement à + 1(il se maintient. L'acide solide et fusible à + 10°,5 constitue, M. Marignac, le véritable acide sulfurique monohydraté.

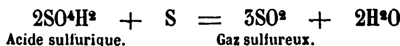


Chauffé vers 40°, il émet quelques fumées. Entre cette te ture et 290°, il laisse dégager une petite quantité d'acide sul anhydre. A 290° il commence à bouillir ; mais son point d'éb ne tarde pas à s'élever à 338°, où il reste stationnaire. Telle d'après M. Marignac, les propriétés du véritable acide sul monohydraté. L'acide purifié par simple distillation et b à 325° renfermerait, d'après ce chimiste, une petite quantité

Propriétés chimiques. — Exposé à la chaleur rouge, sulfurique se dédouble en gaz sulfureux, en oxygène et en e



Un grand nombre de corps avides d'oxygène opèrent la ré de l'acide sulfurique lorsqu'on les chauffe avec cet acide. A soufre le convertit en gaz sulfureux et devient gaz sulfure même.



Nous avons déjà fait connaître l'action que le charbon et l cure exercent, à chaud, sur cet acide. Nous savons que le fe zinc décomposent l'acide sulfurique étendu d'eau avec dégag d'hydrogène et formation d'un sulfate (p. 46).

L'acide sulfurique est un corps très-avide d'eau. Lorsqu'on mêle usquement quatre parties d'acide sulfurique avec une partie d'eau, température s'élève au-dessus de 100°. Si l'on opère avec des quanés considérables, l'expérience n'est pas sans danger et exige de la udence. En voici d'autres qui ne présentent point cet inconvénient.

Expériences. J'ajoute rapidement 4 parties d'acide sulfurique à ıe partie de neige. Je constate la fusion immédiate de celle-ci et ıeélévation notable de la température. Telle est, en effet, l'énergie l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau, que la chaleur dégagée ır cette combinaison l'emporte de beaucoup sur la chaleur absorée ou consommée par la liquéfaction de la glace.

Mais ce dernier effet va à son tour l'emporter sur le premier, si je issous 4 parties de neige dans une partie d'acide sulfurique. Ici je nstate, comme résultat final, un abaissement de température.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau se manifeste dans une ıule de réactions. En voici une où elle est assez puissante pour enendrer de l'eau.

Lorsqu'on arrose un morceau de sucre avec l'acide sulfurique, il oircit et se charbonne au bout de quelques minutes. Le sucre ne nferme point d'eau toute formée, mais il contient, indépendamıent du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proporons nécessaires pour former de l'eau. Celle-ci prend donc naissance ous l'influence de l'acide sulfurique, et il reste une matière charonneuse.

Cette eau, que l'acide sulfurique absorbe avec tant d'énergie, joue ans doute, en s'unissant à l'acide, un rôle analogue à l'eau de crisıllisation que certains sels anhydres peuvent fixer. En effet, lorsu'on expose à une température voisine de 0° de l'acide sulfurique, uquel on a ajouté 18,3 pour 100 de son poids d'eau, on voit se ormer de gros cristaux prismatiques qui se maintiennent solides usqu'à + 7° ou + 8°. La composition de ces cristaux est exprinée par la formule

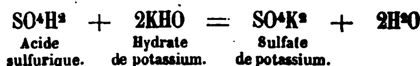


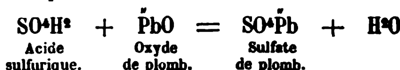
$$SO^4H^2,H^2O$$

Ils constituent un acide sulfurique bihydraté, car ils résultent de la fixation de 2 molécules d'eau sur 1 molécule d'anhydride sulfurique.

L'acide sulfurique le plus concentré possible marque 66° au pèseacide de Baumé.

Il constitue un acide bibasique, c'est-à-dire qu'il renferme 2 mes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité valente de métal. Cet échange d'atomes a lieu lorsqu'on traite cide sulfurique par un hydrate tel que la potasse, ou par un comme l'oxyde de plomb.





En saturant la potasse ou l'hydrate de potassium, l'acide s rique se convertit en sulfate de potassium, et l'on voit que 2 mes de potassium remplacent dans ce sel les 2 atomes d'hydr de l'acide sulfurique. Dans le cas de l'oxyde plombique, au traire, cette saturation, qui n'est qu'une double décompos s'accomplit de telle sorte, qu'un seul atome de plomb rempla 2 atomes d'hydrogène. On exprime ce fait en disant que le plomb est *diatomique*, et on le marque (dans la formule par l cents ″ superposés au symbole du plomb.

On reconnaît l'acide sulfurique aux réactions suivantes :

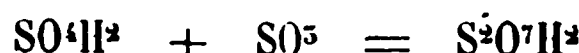
Il forme, dans la solution des sels barytiques, un précipité vérulent blanc, insoluble dans l'acide azotique froid ou bou C'est du sulfate barytique. Ce sulfate se convertit en sulfur qu'on le calcine au rouge blanc, après l'avoir mêlé avec un de charbon.



On reconnaît le sulfure de baryum en l'arrosant avec de chlorhydrique : il dégage de l'hydrogène sulfuré.

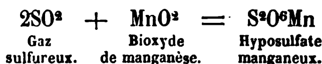
ACIDE SULFURIQUE FUMANT.

On peut l'envisager comme une combinaison d'acide sulfur d'anhydride sulfurique



C'est un liquide oléagineux, légèrement coloré en brun. Il se

qui prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz sulfureux dans de l'eau froide tenant en suspension du bioxyde de manganèse.

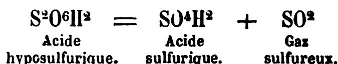


$$2SO^2 + MnO^2 = S^2O^6Mn$$

Gaz sulfureux. — Bioxyde de manganèse. — Hyposulfate manganeux.

L'hyposulfate manganeux est converti en hyposulfate de baryum, par double décomposition, à l'aide du sulfure de baryum ; la liqueur, séparée par filtration du sulfure de manganèse, est exactement décomposée par l'acide sulfurique étendu d'eau. Il se précipite du sulfate de baryum, et l'acide hyposulfurique, mis en liberté, reste en dissolution. La liqueur filtrée, étant concentrée dans le vide, l'acide hyposulfurique reste.

Propriétés. — C'est un liquide sirupeux, très-acide, d'une densité de 1,347. Il est peu stable. Lorsqu'on le fait bouillir il se dédouble en acide sulfurique et en gaz sulfureux.



$$S^2O^6H^2 = SO^4H^2 + SO^2$$

Acide hyposulfurique. — Acide sulfurique. — Gaz sulfureux.

SÉLÉNIUM ET TELLURE.

Ces deux corps simples, qui sont rares, offrent une grande analogie avec le soufre.

Le *sélénium* a été découvert par Berzelius, qui l'a rencontré dans certaines pyrites de Suède. Comme le soufre, le sélénium forme deux modifications allotropiques, l'une cristalline, l'autre vitreuse et amorphe. Cristallin, il fond graduellement à partir de 217°, et ne liquéfie qu'à 250°, d'après M. Regnault ; il forme en se refroidissant rapidement une masse d'un brun foncé. Sa densité est de 4,8 lorsqu'il est cristallisé, de 4,3 lorsqu'il est vitreux. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il s'enflamme, brûle avec une flamme bleue et se convertit en anhydride sélénieux SeO^2. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux à une solution d'acide sélénieux, ce dernier est réduit : il forme de l'acide sulfurique et le sélénium se précipite sous forme de flocons rouge brun. Sa combinaison avec l'hydrogène est un gaz incolore doué d'une odeur fétide et irritante.

Le *tellure*, plus rare encore que le sélénium, se rencontre, combi[né] à l'or et à d'autres métaux, dans certains minéraux de Transylvanie et de Hongrie. Il possède l'apparence extérieure et l'éclat d'un métal. Sa couleur est d'un blanc argentin. Sa densité est égale à 6,25;

s + 500° et peut être volatilisé au rouge blanc dans un courant ;ène. Il possède une grande tendance à cristalliser. Chauffé à brûle avec une flamme d'un bleu verdâtre, en formant de ide tellureux TeO^2. Sa combinaison avec l'hydrogène est un : d'une odeur analogue à celle de l'hydrogène sulfuré.

leau suivant montre l'analogie des principales combinaisons e, du sélénium et du tellure :

H^2S Hydrogène sulfuré.	H^2Se Hydrogène sélénié.	H^2Te Hydrogène telluré.
SO^2 Anhydride sulfureux.	SeO^2 Anhydride sélénieux.	TeO^2 Anhydride tellureux.
SO^3 Anhydride sulfurique.	$[SeO^3]$ Anhydride sélénique.	TeO^3 Anhydride tellurique.
$[SO^3H^2]$ Acide sulfureux.	SeO^3H^2 Acide sélénieux.	TeO^3H^2 Acide tellureux.
SO^4H^2 Acide sulfurique.	SeO^4H^2 Acide sélénique.	TeO^4H^2 Acide tellurique.

CHLORE

Cl = 35,5

Densité rapportée à l'air	2,44
Densité rapportée à l'hydrogène	35,5
Poids atomique (poids de 1 volume)	35,5
Poids de la molécule Cl Cl (poids de 2 volumes)	71

ouvert par Scheele en 1774, reconnu comme corps simple par Gay-Lussac et Thenard en 1809, par H. Davy en 1810.

ration. — On introduit dans un ballon 1 partie de peroxyde ;anèse réduit en poudre et l'on ajoute 6 parties d'acide rique du commerce. La réaction commence à froid et donne dégagement de gaz chlore, qu'on recueille dans des flacons l'eau ou mieux d'eau salée. Dès que le dégagement de gaz t, on chauffe doucement.

ı préparer du chlore sec? On dirige le gaz, préalablement un tube horizontal renfermant des fragments de chlorure ı, et de là, au moyen d'un tube recourbé à angle droit, acon sec. Le chlore, plus dense que l'air, chasse peu à ;i et finit par remplir le flacon tout entier (*fig.* 38). On

reconnaît qu'il en est ainsi lorsque ce dernier a pris, dans toute sa hauteur, une teinte jaune.

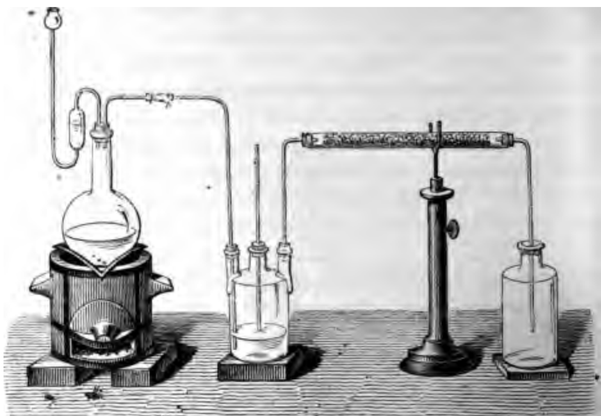
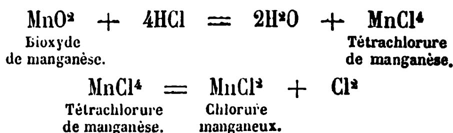


Fig. 38.

S'agit-il de préparer une solution de chlore dans l'eau? On dirige le gaz dans plusieurs flacons de Woulf renfermant de l'eau, et dont le premier sert à laver le gaz (*fig.* 39).

Dans la réaction qui donne naissance au chlore, le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique échangent leurs éléments. Il se forme de l'eau, et le perchlorure de manganèse, qui correspond au peroxyde, n'existant pas ou étant fort peu stable, se dédouble en chlorure manganeux et en chlore.



$$MnO^2 + 4HCl = 2H^2O + MnCl^4$$

Bioxyde de manganèse. — Tétrachlorure de manganèse.

$$MnCl^4 = MnCl^2 + Cl^2$$

Tétrachlorure de manganèse. — Chlorure manganeux.

Si l'on élimine le terme $MnCl^4$, la réaction définitive est exprimée par l'équation



$$MnO^2 + 4HCl = 2H^2O + MnCl^2 + Cl^2$$

Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, doué d'une odeur forte et très-irritante. Un litre de ce gaz pèse $3^{gr},16$.

chlore est coercible et peut être liquéfié à + 15°, par une
sion de 4 atmosphères. On réalise facilement cette liquéfaction
pérant de la manière suivante :

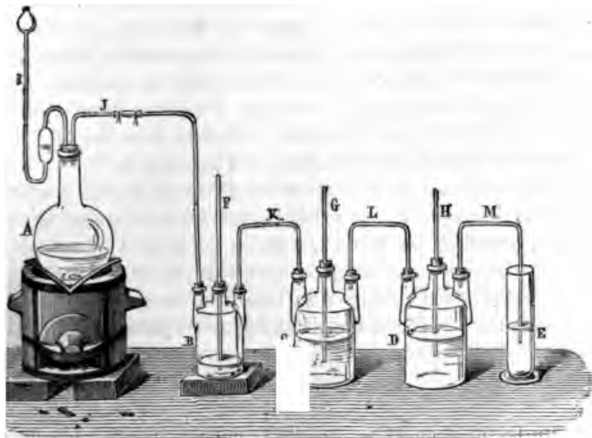


Fig. 39.

ns un tube en verre épais, fermé à un bout et coudé au milieu
itroduit des cristaux d'hydrate
:hlore, puis on ferme l'autre
à la lampe (*fig.* 40).

chauffe au bain-marie la bran-
qui renferme les cristaux et l'on
idit l'autre branche. L'hydrate
ilore se change en eau et en
e, dont la plus grande partie se
ge et se réduit, sous l'effort de
ropre pression, en un liquide
e foncé qui se rassemble dans
ut refroidi (Faraday).



Fig. 40.

ropriétés chimiques. —Le chlore se dissout dans l'eau. 1 vol.
ı dissout 3 vol. de chlore à 8°; 2^{vol},42 à 17°. La solution saturée
aune. Lorsqu'on l'expose à 0°, elle laisse déposer des cristaux
onstituent un hydrate de chlore. Ils renferment 27,7 de chlore
,3 pour 100 d'*eau (Faraday).*

Cette composition répond à la formule $Cl^2 + 10H^2O$.

Le chlore est doué d'affinités puissantes. Il s'unit directement à la plupart des corps simples, et cette union s'accomplit souvent avec une telle énergie, qu'il en résulte un dégagement de chaleur lumineuse.

Expérience. Dans un flacon rempli de chlore sec, je projette de l'arsenic ou de l'antimoine en poudre. Les parcelles noires de ces corps simples deviennent de vives étincelles au moment où elles tombent dans l'atmosphère du flacon. D'épaisses fumées blanches remplissent celui-ci, et, débordant, s'élèvent dans l'air. Il se forme du chlorure d'arsenic ou du chlorure d'antimoine.

Si l'on plonge dans une atmosphère de chlore sec un morceau de phosphore déposé dans une petite capsule, il s'enflamme spontanément, et les parois du flacon se recouvrent bientôt d'un dépôt jaunâtre et cristallin ; c'est du perchlorure de phosphore $PhCl^5$.

Mais la puissance chimique du chlore se manifeste surtout dans son action sur l'hydrogène et les composés hydrogénés.

Si l'on fait un mélange, à volumes égaux, d'hydrogène et de chlore, et qu'on en approche une bougie allumée, la combinaison des deux corps s'accomplit instantanément et avec explosion. Il suffit d'exposer un tel mélange à l'action directe des rayons solaires pour qu'il détone avec violence, et l'on peut remplacer, dans cette curieuse expérience, la lumière solaire par la flamme du magnésium ou par celle du sulfure de carbone.

Telle est l'affinité du chlore pour l'hydrogène qu'il décompose tous les corps hydrogénés, à l'exception des acides chlorhydrique et fluorhydrique. Dissous dans l'eau, il décompose lentement ce liquide sous l'influence des rayons solaires, en s'emparant de l'hydrogène et en mettant l'oxygène en liberté.

Qu'on renverse sur une cuve une éprouvette remplie d'eau chlorée, et qu'on l'expose à l'insolation directe, on verra de petites bulles traverser le liquide et se rassembler au sommet de l'éprouvette : c'est de l'oxygène.

A la température rouge, le vapeur d'eau est rapidement décomposée par le chlore (page 73). L'hydrogène sulfuré lui cède son hydrogène à la température ordinaire.

Toutes les matières organiques renferment de l'hydrogène ; aussi sont-elles généralement modifiées, souvent détruites par le chlore. Les matières colorantes d'origine organique sont décolorées.

Expérience. En versant une solution de chlore dans la teinture

tournesol, dans du sulfate d'indigo, dans de l'encre, je vois la loration intense qui est particulière à ces matières disparaître, ur faire place à une teinte jaune ou jaune brunâtre. Cet effet est à la décomposition plus ou moins profonde que subissent ces atières colorantes, et dont la cause est la soustraction d'une certine quantité d'hydrogène sous forme d'acide chlorhydrique.

Dans les arts, on tire un grand parti de ce pouvoir décolorant ı chlore.

Le chlore est aussi un désinfectant efficace. Il décompose l'hydro- ne sulfuré. Il détruit les matières odorantes d'origine organique, s effluves qui se forment dans les fermentations putrides, les iasmes qui se répandent quelquefois dans l'air. On l'a employé our désinfecter les fosses d'aisances et comme moyen de purifier air dans certaines épidémies.

En résumé, les propriétés décolorantes et désinfectantes du chlore nt dues à la même cause : sa puissante affinité pour l'hydrogène.

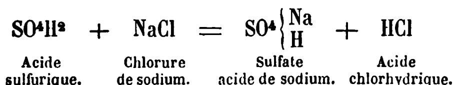
ACIDE CHLORHYDRIQUE.

HCl

Densité rapportée à l'air.	1,247
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	18,0
Poids de la molécule HCl (poids de 2 volumes).	36,5

Il existe dans les produits gazeux qui se dégagent des volcans.

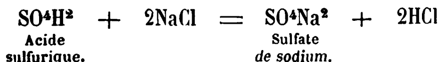
Préparation. — On introduit des fragments de sel marin préalablement fondu dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement, et on y ajoute de l'acide sulfurique concentré. Il se dégage du gaz chlorhydrique, qu'on recueille sur le mercure, et il reste dans le ballon du sulfate acide de sodium.



$$SO^4H^2 + NaCl = SO^4\begin{cases}Na\\H\end{cases} + HCl$$

Acide sulfurique. — Chlorure de sodium. — Sulfate acide de sodium. — Acide chlorhydrique.

Dans les arts, cette opération se pratique dans des cylindres de nte A (*fig.* 41) ou dans des fours, à une température très-élevée. ns ces conditions, il se forme, par l'action d'une molécule d'acide lfurique sur deux molécules de chlorure de sodium, du sulfate utre de sodium.



$$SO^4H^2 + 2NaCl = SO^4Na^2 + 2HCl$$

Acide sulfurique. — Sulfate *de sodium.*

Le gaz chlorhydrique qui se dégage est dirigé dans des bo
en grès C, C′, C″ qui contiennent de l'eau. Il s'y dissout
l'acide chlorhydrique du commerce, qui doit marquer 22°
mètre de Baumé.

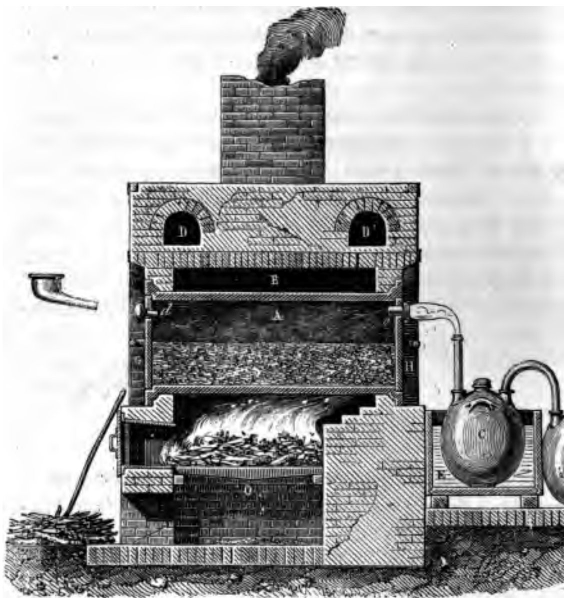


Fig. 41.

Dans les laboratoires, on prépare la solution d'acide chl
en dirigeant le gaz dans une série de flacons de Woulf (*fi*
tourés d'eau froide, et dont le premier sert à laver le g

Composition de l'acide chlorhydrique. — On la
expériences suivantes :

1° On remplit de chlore sec un petit flacon dont le co
l'émeri (*fig.* 43); on remplit d'hydrogène sec un ballon de n
cité, et dont le col, pareillement usé à l'émeri, s'engage da
flacon de manière à le fermer hermétiquement. Les deux
ainsi réunis, on les abandonne pendant quelque temps à
diffuse; les gaz se mêlent et se combinent lentement. Pour

ınaison, on expose l'appareil aux rayons solaires. Lorsque la

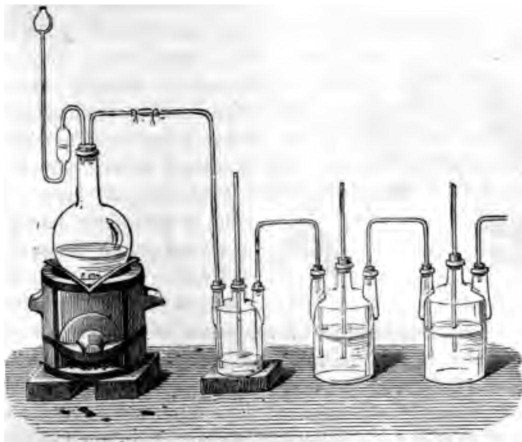


Fig. 42.

du chlore a entièrement disparu, on sépare les deux vases la cuve à mercure, et on reconnaît e volume n'a pas changé. Le chlore rdrogène ont disparu tous deux pour r du gaz chlorhydrique, qui occupe ment un volume égal à celui des gaz. 2 volumes de gaz chlorhydrique ment donc 1 volume de chlore et me d'hydrogène, et, si l'on ajoute le de 1 volume d'hydrogène (sa densité pour unité) au poids de 1 volume de (sa densité rapportée à celle de l'hy-ıe), on obtient le poids de 2 volumes e chlorhydrique; et nous savons que ds représente le poids de la molécule.

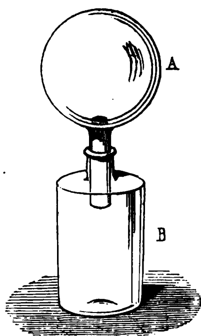


Fig. 43.

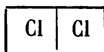
	Densités rapportées à l'hydrogène.	Densités rapportées à l'air.
›ids de 1 volume d'hydrogène.	1	0,0693
›ids de 1 volume de chlore..	35,5	2,44
oids de 2 *volumes d'acide chlorhydrique*. .	36,5	2,5093

2° Dans une cloche courbe (*fig.* 44) on fait passer 2 volumes de gaz chlorhydrique, puis on y introduit un morceau de sodium et l'on chauffe avec une lampe à alcool. Le sodium s'empare du chlore et met l'hydrogène en liberté. Après le refroidissement, il reste 1 volume d'hydrogène.



Fig. 44.

Cette seconde expérience vérifie la première. Toutes deux prouvent que le chlore et l'hydrogène s'unissent à volumes égaux et sans condensation pour former du gaz chlorhydrique. Un volume de celui-ci renferme donc la matière pondérable qui existait dans $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et dans $\frac{1}{2}$ volume de chlore, et l'on serait ainsi conduit à admettre que les atomes de chlore et d'hydrogène se coupent en deux lorsqu'ils se combinent pour former de l'acide chlorhydrique. Mais une telle supposition serait contraire à l'idée des atomes, qui représentent les plus petites quantités de matière capables d'exister dans une combinaison. Il est donc plus naturel de penser que ce sont 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène qui interviennent pour former du gaz chlorhydrique. Deux volumes de chlore renferment 2 atomes qui constituent une molécule de chlore. De même 2 volumes d'hydrogène renferment 2 atomes qui constituent une molécule d'hydrogène.

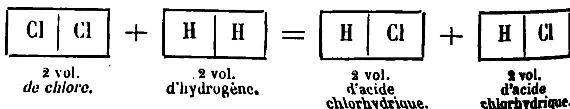


2 volumes de chlore
(ClCl = 1 molécule.)



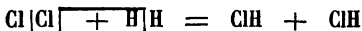
2 volumes d'hydrogène
(HH = 1 molécule.)

Ce sont ces molécules qui se coupent en deux lorsque le chlore se combine avec l'hydrogène : elles échangent leurs atomes, et de cet échange, qui est une double décomposition, résultent 2 molécules d'acide chlorhydrique, occupant exactement le même volume que les deux molécules des gaz simples.



2 vol. de chlore. — 2 vol. d'hydrogène. — 2 vol. d'acide chlorhydrique. — 2 vol. d'acide chlorhydrique.

ous retrouvons ici cette notion que certains corps simples sont ıés à l'état libre de 2 atomes de la même espèce, unis dans une e et même molécule. La force qui les unit n'est point différente a force chimique. C'est l'affinité qui unit le chlore au chlore s la molécule du corps libre, l'hydrogène à l'hydrogène dans e de l'hydrogène libre. La première est du chlorure de chlore, econde de l'hydrure d'hydrogène. (Gerhardt.) Lorsque les deux lécules viennent à se rencontrer, l'affinité prépondérante du ɔre pour l'hydrogène l'emporte et donne lieu à un échange, à double décomposition.



$$Cl\,Cl + H\,H = ClH + ClH$$

l'état de liberté, le chlore et l'hydrogène sont donc de véri les composés, mais formés de deux atomes de même espèce : te idée s'applique aussi au brome et à l'iode.

Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz olore, doué d'une odeur piquante. Il répand à l'air d'épaisses ıées blanches, en condensant l'humidité atmosphérique. Sous pression de 40 atmosphères, il se liquéfie.

'est un des gaz les plus solubles dans l'eau. Voici une expérience le prouve.

Expérience. Je plonge dans l'eau une éprouvette de gaz chlorhy- que reposant sur une soucoupe ; une nappe de mercure couvre e-ci et isole le gaz. Par un mouvement rapide, j'abaisse la sou- pe ; aussitôt l'eau s'élance dans l'éprouvette, comme elle ferait s le vide. L'expérience exige quelques précautions, car le choc la colonne d'eau détermine souvent la rupture du vase.

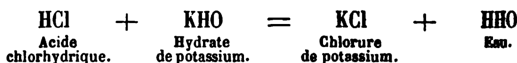
n volume d'eau peut absorber, à 0°, 500 volumes de gaz chlor- rique, à la température ordinaire, 480 volumes. En dissolvant le chlorhydrique, l'eau s'échauffe et augmente de volume. La so- on saturée à froid possède une densité de 1,21 et renferme en olution 42,4 pour 100 de son poids de gaz sec. C'est un liquide lore qui répand à l'air des vapeurs blanches. Lorsqu'on le uffe, il perd une partie notable du gaz qu'il tient en dissolution ; is ce gaz ne se dégage pas en totalité, et, dès que la température tteint 110°, le liquide passe tout entier à la distillation. On re- ille dans le récipient de l'acide chlorhydrique dilué, qui possède densité de 1,10. (Bineau.)

Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide

énergique. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Indécomposable par la chaleur, il est décomposé en partie, par une série d'étincelles électriques, en chlore et en hydrogène. Tous les métaux qui décomposent l'eau décomposent l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène et formation d'un chlorure. Tels sont le sodium, le zinc (p. 45), le fer, l'aluminium, l'étain, etc.

L'acide chlorhydrique décompose les hydrates et les oxydes métalliques avec formation d'eau et de chlorure.

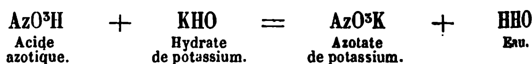
Expérience. Dans une solution concentrée de potasse caustique, je verse de l'acide chlorhydrique par petites portions. Le liquide s'échauffe et laisse déposer une poudre cristalline de chlorure de potassium.



$$HCl + KHO = KCl + HHO$$

Acide chlorhydrique. — Hydrate de potassium. — Chlorure de potassium. — Eau.

L'acide chlorhydrique est donc un véritable acide, bien qu'il ne renferme point d'oxygène, et il est acide, parce qu'il renferme un atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un atome de métal. Dans son action sur la potasse, il ressemble à l'acide azotique qui renferme, lui aussi, un atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un atome de métal.



$$AzO^3H + KHO = AzO^3K + HHO$$

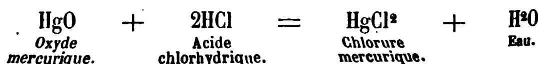
Acide azotique. — Hydrate de potassium. — Azotate de potassium. — Eau.

On le voit, les acides sont des composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène, uni à un atome ou à un groupe d'atomes fortement électro-négatif, peut être échangé facilement contre un métal.

Dans l'acide azotique $(AzO^3)H$, le groupe AzO^3 joue le rôle du chlore dans l'acide chlorhydrique ; comme lui, il rend l'hydrogène remplaçable par un métal.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes anhydres est analogue à celle qu'il exerce sur les hydrates.

Dans un tube renfermant de l'oxyde mercurique (*fig.* 45), on fait passer du gaz chlorhydrique, et l'on voit l'oxyde se convertir, en s'échauffant, en une poudre blanche, qui est du chlorure mercurique. En même temps, il se forme de l'eau que l'on peut recueillir dans la boule.



$$HgO + 2HCl = HgCl^2 + H^2O$$

Oxyde mercurique. — Acide chlorhydrique. — Chlorure mercurique. — Eau.

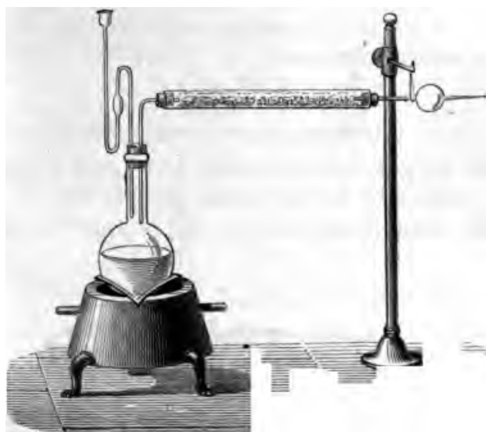


Fig. 45.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE.

sont anhydres ou hydratés.

anhydrides du chlore sont les suivants :

Anhydride hypochloreux.	Cl^2O
Anhydride chloreux.	Cl^2O^3
Peroxyde de chlore.	Cl^2O^4

acides du chlore sont au nombre de quatre, savoir :

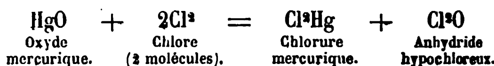
Acide hypochloreux.	$ClOH$
Acide chloreux.	ClO^2H
Acide chlorique	ClO^3H
Acide perchlorique.	ClO^4H

ANHYDRIDE ET ACIDE HYPOCHLOREUX.

r préparer l'anhydride hypochloreux (*fig.* 46), on fait passer ırant de chlore sec sur de l'oxyde mercurique (*). On place

(*) obtient cet oxyde en précipitant une solution de chlorure merc é corrosif) par la potasse, lavant et séchant le précipité, puis le 00°.

cet oxyde dans un long tube qu'on a soin d'entourer d'eau froide et l'on condense le gaz hypochloreux dans un matras à long col entouré d'un mélange réfrigérant.



$$HgO + 2Cl^2 = Cl^2Hg + Cl^2O$$

Oxyde mercurique. — Chlore (2 molécules). — Chlorure mercurique. — Anhydride hypochloreux.

L'anhydride hypochloreux se condense sous forme d'un liquide rouge brun, bouillant à 20°. Au-dessus de cette température, il constitue une vapeur jaune rougeâtre, dont la densité est égale à

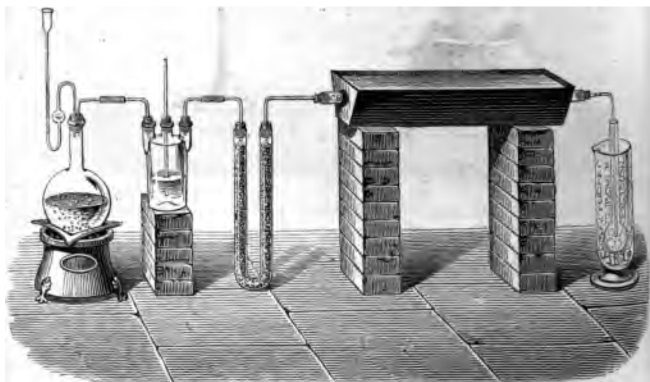
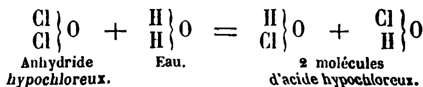


Fig. 46.

2,977 si on la rapporte à l'air, à 43,5 si on la rapporte à l'hydrogène. Deux volumes de cette vapeur renferment 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxygène. La formule Cl^2O représente cette composition.

L'anhydride hypochloreux est un corps dangereux, qui ne se conserve pas au delà de quelques heures sans se décomposer spontanément; sa vapeur fait souvent explosion.

En se combinant avec l'eau il forme l'acide hypochloreux. Je verse ce liquide rouge, qui est de l'anhydride hypochloreux, dans de l'eau froide : il s'y dissout en formant une solution presque incolore.



$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$$

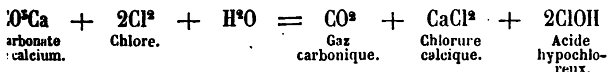
Anhydride hypochloreux. — Eau. — 2 molécules d'acide hypochloreux.

n voit que l'eau et l'anhydride hypochloreux se convertissent proquement en acide hypochloreux, et que cette transformation ière par la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hy- gène dans l'eau, et d'un atome d'hydrogène à un atome de ore dans l'anhydride hypochloreux. On voit aussi que ces trois ps possèdent la même constitution moléculaire. Tous renferment ome d'oxygène uni à 2 autres atomes. On exprime cette analogie constitution en disant que ces corps appartiennent au même e que l'eau.

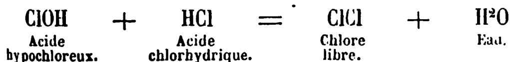


réparation de l'acide hypochloreux. — 1° On introduit ıs des flacons remplis de gaz chlore, de l'oxyde de mercure ayé dans l'eau et l'on agite. L'eau se charge d'acide hypochloreux le chlorure mercurique. Il reste une poudre brune qui est un chlorure de mercure. (Balard.)

° On fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en pension du carbonate de chaux récemment précipité. Celui-ci se sout. Il se dégage du gaz carbonique, et l'eau se charge d'acide ochloreux. On distille et l'on reçoit l'acide, qui passe avec de u, dans un récipient refroidi. (Williamson.)



Propriétés de l'acide hypochloreux. — L'acide hypochlo- ux concentré est un liquide jaune foncé, qui exhale une forte eur d'eau de Javel. Il est très-caustique et détruit rapidement la au. Il est doué d'un pouvoir décolorant très-intense et exacte- ent double de celui qu'exercerait le chlore qu'il renferme. L'acide lorhydrique le décompose en chlore et en eau.



ANHYDRIDE CHLOREUX.

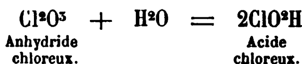
Cl^2O^3

Il se forme lorsqu'on décompose le chlorate de potassium par de l'acide azotique étendu, *en présence* d'un corps capable d'attirer de

l'oxygène, tel que l'acide arsénieux. A une douce chaleur, il : un gaz jaune verdâtre, qu'un froid de—20° est incapable de.

Ce gaz est fort peu stable. Au-dessus de 57°, il se dé avec explosion en chlore et en oxygène.

Il se dissout dans l'eau en formant une solution d'un ja foncé. Celle-ci renferme sans doute de l'acide chloreux, fort peu stable lui-même.



$$Cl^2O^3 + H^2O = 2ClO^2H$$

Anhydride chloreux. — Acide chloreux.

PEROXYDE DE CHLORE.



Cl^2O^4

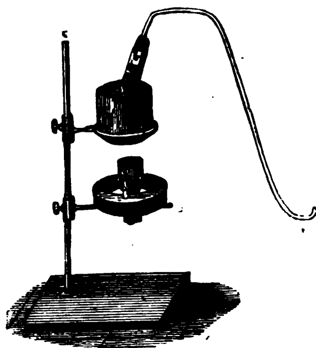
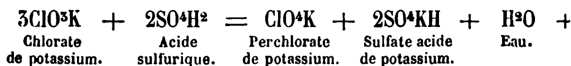


Fig. 47.

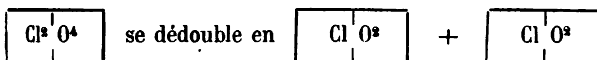
Pour préparer ce com a été découvert par sir on fait réagir l'acide s concentré sur le chlora tassium fondu. Ce sel e risé finement et ajouté p portions à l'acide sulfu froidi à — 10°. La mass est ensuite introduite petit tube muni d'un tu gagement (*fig.* 47). Or doucement au bain-n l'on recueille le gaz qui dans des flacons rem sec qu'il déplace.



$$3ClO^3K + 2SO^4H^2 = ClO^4K + 2SO^4KH + H^2O +$$

Chlorate de potassium. — Acide sulfurique. — Perchlorate de potassium. — Sulfate acide de potassium. — Eau.

Le peroxyde de chlore est un gaz d'un jaune foncé, do odeur douceâtre et aromatique. A — 20°, il se condense (quide rouge orangé. Sa densité à l'état gazeux est égal (celle de l'hydrogène étant prise pour unité). Elle est an indique que le liquide Cl^2O^4, au moment où il prend la gaz, se dissocie en 2 molécules plus simples $ClO^2 + ClO^2$ *cupent 4 volumes* de vapeur.



La densité du gaz peroxyde de chlore est donc deux fois trop ible.

Si 1 volume d'hydrogène pèse.	1
1 volume de Cl^2O^4 devrait peser.	67,5
Mais il ne pèse que..	33,75,

e qui prouve que Cl^2O^4 occupe, à l'état de gaz, 4 volumes au lieu le 2.

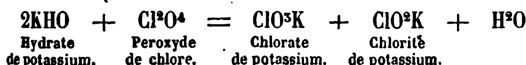
En effet, ces 4 volumes de Cl^2O^4 renferment :

2 volumes de chlore qui pèsent.	$2 \times 35{,}5 =$	71
4 volumes d'oxygène qui pèsent.	$4 \times 16 =$	64
Poids de 4 volumes de peroxyde de chlore.		135
Poids de 1 volume ou densité rapportée à l'hydrogène..	$\frac{135}{4} =$	33,75

Le peroxyde de chlore est un corps dangereux. Il détone quelquefois spontanément en produisant des explosions violentes.

Il est soluble dans l'eau. Pour préparer cette solution, on fait hauffer au bain-marie un mélange de parties égales d'acide oxaique et de chlorate de potassium. Il se dégage du gaz carbonique t de l'oxyde de chlore qu'on dirige dans l'eau.

Le peroxyde de chlore est absorbé par les solutions alcalines avec ormation de chlorate et de chlorite.



$$2KHO + Cl^2O^4 = ClO^3K + ClO^2K + H^2O$$

Hydrate de potassium. Peroxyde de chlore. Chlorate de potassium. Chlorite de potassium.

ACIDE CHLORIQUE.



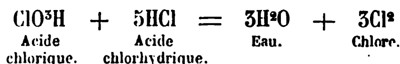
ClO^3H

Cet acide prend naissance par la décomposition spontanée des solutions des acides hypochloreux et chloreux et du peroxyde de chlore.

On le prépare en traitant le chlorate de baryum par l'acide sulfurique dilué. Il se précipite du sulfate de baryum qu'on sépare par le filtre. La solution qui renferme l'acide chlorique est co centrée par l'évaporation dans le vide.

L'acide chlorique est un liquide sirupeux, ordinairement

en jaune. Il est peu stable. A 40° il commence à se décomposer, et à une température plus élevée, il se dédouble en acide perchlorique, chlore, oxygène et eau. Il est doué de propriétés oxydantes extrêmement énergiques. A l'état concentré, il enflamme immédiatement le soufre, le phosphore, l'alcool, le papier. Il oxyde énergiquement les acides sulfureux, phosphoreux, l'hydrogène sulfuré. Il réagit sur l'acide chlorhydrique en formant de l'eau et du chlore.



$$\underset{\text{Acide chlorique.}}{ClO^3H} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{5HCl} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Chlore.}}{3Cl^2}$$

ACIDE PERCHLORIQUE.



ClO^4H

De tous les acides du chlore, c'est le plus riche en oxygène et, chose curieuse, le plus stable.

Pour le préparer, on peut distiller le perchlorate de potassium avec de l'acide sulfurique concentré.

M. Roscoe obtient l'acide perchlorique en distillant l'acide chlorique. Pour cela, on se procure ce dernier en décomposant une solution de chlorate de potassium par l'acide hydrofluosilicique (*voy.* ce composé). On sépare par le filtre le fluosilicate de potassium insoluble, et l'on concentre la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'on voie apparaître des vapeurs blanches, puis on la distille. On rectifie le produit, après l'avoir débarrassé du chlore, formé en même temps, et de l'acide sulfurique entraîné.

L'acide perchlorique ainsi obtenu constitue une liqueur incolore, dense, oléagineuse, ressemblant à l'acide sulfurique concentré. Il renferme encore de l'eau. Pour la lui enlever, on le distille avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré. Il passe d'abord, vers 100°, d'épaisses vapeurs qui se condensent en un liquide jaune, très-mobile : c'est l'acide perchlorique ClO^4H. La température s'élève ensuite, et à 200° il passe un liquide qui se prend en une masse cristalline, après le refroidissement. Ces cristaux sont un hydrate $ClO^4H + H^2O$.

L'acide perchlorique pur ou normal possède une densité de 1,782 à 15°,5. Mis en contact avec l'eau il s'y combine en produisant un sifflement. Telle est l'énergie de ses propriétés comburantes qu'il fait explosion au contact du papier, du bois, du charbon de bois. On peut

le mélanger avec l'alcool, mais il fait explosion avec l'éther. On ne peut point le distiller. L'hydrate $ClO^4H + H^2O$ fond entre 50 et 51°.

CHLORURES DE SOUFRE.

Lorsqu'on fait arriver du chlore sec sur du soufre chauffé dans une cornue, il passe dans le récipient un liquide jaune, fumant à l'air, doué d'une odeur à la fois irritante et fétide. C'est le chlorure de soufre S^2Cl^2 qu'on nommait autrefois sous-chlorure. Pour qu'il se forme, il est nécessaire que le soufre soit maintenu en excès, et qu'on interrompe l'opération avant qu'il ait disparu. On purifie le produit en le rectifiant et en recueillant ce qui passe à 139°.

Lorsqu'on fait passer pendant plusieurs heures un courant de chlore sec à travers du chlorure de soufre (sous-chlorure) on voit la couleur jaune de celui-ci passer au rouge foncé. Le liquide obtenu est mobile, répand des fumées à l'air et laisse continuellemnet dégager du chlore. On ne peut le distiller sans qu'il se décompose en perdant du chlore. Le produit qui passe est d'abord rouge ; il prend ensuite une couleur plus claire, et lorsque la température a atteint 139°, il ne reste dans la cornue que du sous-chlorure S^2Cl^2.

Le liquide rouge possède une composition qui répond à la formule S^2Cl^4. On le nomme perchlorure de soufre. M. Carius le regarde comme un mélange de chlorure S^2Cl^2 avec un chlorure SCl^4 correspondant au gaz sulfureux.

SO^2 anhydride sulfureux.
SCl^4 chloride sulfureux.

Ce tétrachlorure a été isolé récemment par M. Michaelis: mais il ne peut exister qu'à une basse température; il se dissocie en chlore et en chlorure de soufre SCl^2, dès qu'on le sort du mélange réfrigérant où il s'est produit.

BROME

$Br = 80$

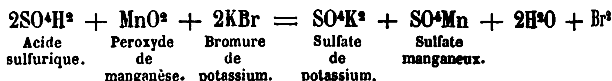
Densité de vapeur rapportée à l'air.	5,393	
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène.	77.9	(soit 80)
Poids de l'atome Br. (poids de 1 volume).	80	
Poids de la molécule BrBr (poids de 2 volumes).	160	

Découvert par M. Balard en 1826.

Préparation. — *On obtient le brome* en décomposant le bro-

mure de potassium par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Il se forme du sulfate de potassium, du sulfate de manganèse, et il se dégage du brome.



$$2SO^4H^2 + MnO^2 + 2KBr = SO^4K^2 + SO^4Mn + 2H^2O + Br^2$$

L'opération s'effectue dans une cornue tubulée que l'on chauffe dans un bain de sable ; on adapte à la cornue une allonge et un récipient refroidi, dans lequel le brome se condense.

On peut remplacer le bromure de potassium par celui de magnésium qui existe dans les eaux-mères des marais salants. Il se forme dans ce cas du sulfate de magnésium.

On emploie aussi, pour la préparation du brome, les eaux-mères des soudes de varech, dont on a déjà extrait l'iode.

Propriétés. — Le brome est un liquide rouge foncé qui se solidifie à — 7°,3. Il bout à 63° et émet, à la température ordinaire des vapeurs rouges très-irritantes, car il possède, même à froid une tension de vapeur très-considérable. Mis en contact avec l peau, il la tache en jaune et la corrode immédiatement. Il se dis sout dans environ 33 fois son poids d'eau à 15° et forme une solu tion rouge orangé. A une basse température il se combine ave l'eau pour former un hydrate cristallisable ($Br^2 + 10H^2O$) analogue celui que forme le chlore.

Le brome se dissout dans le sulfure de carbone, dans le chlor forme et dans l'éther.

Expérience. Dans un long tube fermé par un bout, j'introdu une solution de bromure de potassium, puis une solution de chlo de manière à le remplir presque entièrement ; je mêle les de solutions. La liqueur prend une teinte rouge orangé. J'achève e suite de remplir le tube avec de l'éther, et, l'ayant bouché avec doigt, je le retourne plusieurs fois. L'éther, en traversant le liqui aqueux, lui enlève tout le brome et se colore fortement en rou

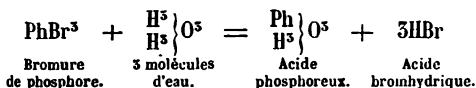
Le brome possède pour l'hydrogène une affinité puissante, m moins énergique que celle du chlore. Comme lui, il est doué propriétés décolorantes énergiques.

ACIDE BROMHYDRIQUE.

HBr

Densité rapportée à l'air.	2,73
Densité rapportée à l'hydrogène.	40,5
Poids de la molécule HBr.	81

éparation. — Pour préparer ce gaz on fait réagir l'eau sur
ɔmure de phosphore.



$$PhBr^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HBr$$

Bromure de phosphore.	3 molécules d'eau.	Acide phosphoreux.	Acide bromhydrique.

ur cela on se sert d'un tube présentant une double courbure. la longue branche CD (*fig.* 48) on introduit des bâtons de phos-

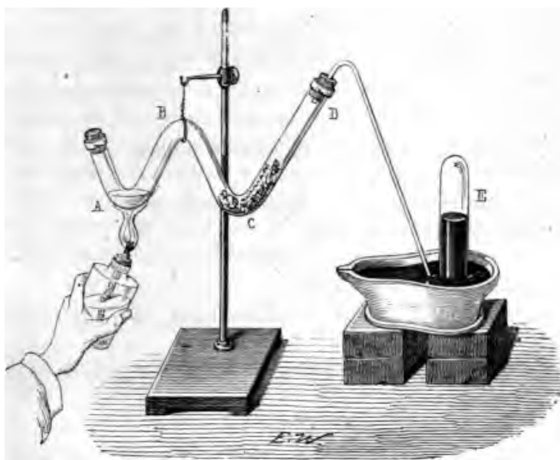


Fig. 48

ore que l'on a soin de séparer par des fragments de verre hu-de. Dans la courbure A on place du brome. Après avoir bouché e des extrémités et adapté à l'autre un tube de dégagement, on auffe doucement le brome, de manière à le faire entrer en ébulli-

tion. La vapeur arrive au contact du phosphore et s'y combine pour former du bromure de phosphore ; mais celui-ci est instantanément décomposé par l'eau et il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique. On recueille celui-ci dans des éprouvettes remplies de mercure.

Dans cette préparation, on peut employer avantageusement le phosphore amorphe. (Personne.) On opère alors comme pour la préparation de l'acide iodhydrique (page 133).

Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Un litre de ce gaz pèse 3gr,547.

L'acide bromhydrique se liquéfie à — 73° et peut se solidifier à une plus basse température. Il est formé de volumes égaux de brome et d'hydrogène unis sans condensation. Sa composition répond, par conséquent, à celle de l'acide chlorhydrique. Il est très-soluble dans l'eau. Sa solution concentrée fume à l'air et est très-corrosive.

Le chlore décompose l'acide bromhydrique en mettant le brome en liberté.

ACIDES OXYGÉNÉS DU BROME.

On connaît trois acides du brome, savoir :

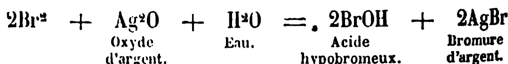
L'acide hypobromeux, $BrOH$;

L'acide bromique, BrO^3H ;

L'acide perbromique, BrO^4H.

Ils correspondent aux acides hypochloreux, chlorique et perchlorique.

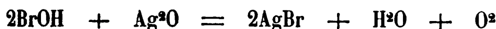
Acide hypobromeux, $BrOH$. — Lorsqu'on agite de l'oxyde de mercure avec une solution aqueuse de brome, on obtient un liquide jaunâtre qu'on peut distiller dans le vide et qui renferme de l'acide hypobromeux. M. W. Dancer a obtenu cet acide en faisant réagir le brome sur l'oxyde d'argent délayé dans l'eau : il se forme du bromure d'argent et de l'acide hypobromeux.



$$2Br^2 + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide hypobromeux.}}{2BrOH} + \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr}$$

Dans cette préparation, il est nécessaire d'opérer rapidement et *d'éviter le contact* d'un excès d'oxyde d'argent avec l'acide hypobro-

:e dernier serait détruit par l'oxyde avec dégagement d'oxy-

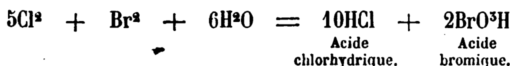


$$2BrOH + Ag^2O = 2AgBr + H^2O + O^2$$

ılution d'acide hypobromeux, qui est jaune, est douée de tés décolorantes analogues à celles de l'acide hypochloreux.

e bromique, BrO^3H. — Par l'action du brome sur une so- :oncentrée de potasse, il se forme du bromure et du bromate ssium. (Balard.) Cette réaction est semblable à celle du chlore)otasse.

.mmerer recommande de préparer l'acide bromique en fai- ıgir du chlore sur du brome en présence de l'eau.



$$5Cl^2 + Br^2 + 6H^2O = 10HCl + 2BrO^3H$$

Acide chlorhydrique. Acide bromique.

évaporation, l'acide chlorhydrique se dégage et l'acide bro- reste, sous forme d'un liquide qui ne peut être amené en ınce sirupeuse sans se décomposer partiellement.

e perbromique, BrO^4H. — M. Kämmerer a obtenu cet acide)mposant l'acide perchlorique par le brome : il se dégage re. Après concentration au bain-marie, l'acide perbromique ıus forme d'un liquide oléagineux incolore. Il est relative- .able comme ses congénères les acides perchlorique et per- . Comme eux, il résiste à l'action réductrice des acides rique et sulfureux. (Kämmerer.)

IODE

I = 127

Densité de vapeur rapportée à l'air	8,716	
Densité de vapeur rapportée a l'hydrogène	125,1	(soit 127)
Poids de l'atome I (poids de 1 volume)	127	
Poids de la molécule II (poids de 2 volumes)	254	

)écouvert par Courtois en 1811, étudié par Gay-Lussac de 1813 à 1814.

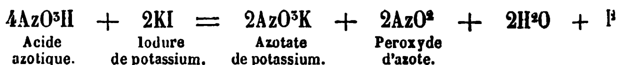
naturel. — L'iode est très-répandu dans la nature. Le ıinéral nous l'offre en combinaison avec divers métaux, tels)otassium, le sodium, le calcium, le magnésium, l'argent, le ͻ. Les iodures alcalins existent, en petite quantité, dans l'eau ͻr, dans un grand nombre de sources salées, dans certains nmes. Le nitrate de sodium du Chili renferme des traces : de sodium. *Dans les eaux-mères* d'où le nitrate s'est dé-

posé, cet iodate est assez abondant pour donner lieu à une exploitation fructueuse au point de vue de la préparation de l'iode. (Thiercelin.) Les cendres de certaines plantes marines, telles que les varechs, les fucus, constituent la source la plus abondante de l'iode.

Préparation. — On le retire de ces cendres en les lessivant avec de l'eau et en concentrant la solution. Celle-ci laisse déposer successivement divers sels, tels que les sulfates et chlorures de potassium et de sodium, le carbonate de sodium. L'iodure de potassium y existe en plus petite quantité que les sels précédents ; il se concentre donc dans les eaux qui les ont laissés déposer et qu'on nomme *eaux-mères des soudes de varech.*

On dirige dans ces eaux-mères un courant ménagé de chlore, tant que celui-ci met de l'iode en liberté. Ce corps se dépose sous forme d'un précipité pulvérulent noir. On évite avec soin un excès de chlore qui dissoudrait de nouveau une certaine quantité d'iode, à l'état de chlorure.

Un autre procédé consiste à mélanger les eaux-mères des soudes de varech avec de l'acide azotique ordinaire, et à chauffer légèrement la liqueur. L'iodure alcalin est décomposé par l'acide azotique : il se forme un azotate, il se dégage des vapeurs rouges et l'iode est mis en liberté.



$$4AzO^3H + 2KI = 2AzO^3K + 2AzO^2 + 2H^2O + I^2$$

Acide azotique.	Iodure de potassium.	Azotate de potassium.	Peroxyde d'azote.

On recueille le précipité d'iode, on le laisse égoutter, puis on le dessèche et on le sublime dans des vases de grès.

On peut aussi appliquer à la préparation de l'iode le procédé qui sert à retirer le brome du bromure de potassium (p. 127). Il consiste à traiter l'iodure de potassium par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Propriétés de l'iode. — L'iode obtenu par sublimation se présente sous forme de paillettes ou de lames cristallines, à surface brillante, d'un bleu grisâtre foncé, d'une densité de 4,948 à 17°. On peut l'obtenir cristallisé en octaèdres rhomboïdaux, en abandonnant à l'air une solution d'acide iodhydrique (p. 134).

L'iode fond à 107°. Il bout à environ 175° ; il se volatilise sensiblement à la température ordinaire. Sa vapeur présente une teinte violette riche et intense. Un litre de cette vapeur pèse 11gr,32.

L'iode est très-peu soluble dans l'eau : celle-ci n'en prend que

se colorant en brun clair. L'alcool et l'éther dissolvent l'iode ›ondamment, en formant des solutions brun foncé. Le sulfure ›one, la benzine, le chloroformè le dissolvent en prenant une ›uleur violette.

'rience. J'introduis dans un tube fermé par un bout, une so- très-étendue d'iodure de potassium, puis j'ajoute quelques d'eau de chlore. Celui-ci déplace l'iode et la liqueur se co- jaune brun. Si je l'agite avec une petite quantité de chloro- ce liquide, enlevant l'iode à l'eau, se colorera en violet.
e colore l'amidon en bleu intense. C'est là une réaction des nsibles et qui permet de découvrir les plus légères traces

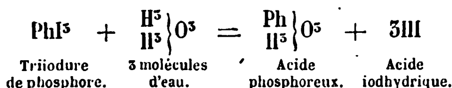
'ience. J'ajoute à une décoction filtrée d'amidon quelques d'une solution étendue d'iodure de potassium, j'y laisse ensuite une goutte d'eau chlorée, et je vois apparaître une oration bleu foncé. Un excès de chlore l'empêcherait de se e ou la ferait disparaître.

ACIDE IODHYDRIQUE.

HI

Densité rapportée à l'air	4,443
Densité rapportée à l'hydrogène	64,1
Poids de la molécule HI	128

préparer l'acide iodhydrique, on fait réagir l'iode sur le ›re en présence de l'eau ; il se forme de l'acide phosphoreux ıcide iodhydrique.



$$PhI^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HI$$

Triiodure de phosphore. — 3 molécules d'eau. — Acide phosphoreux. — Acide iodhydrique.

une cornue tubulée, munie d'un bouchon de verre, et dont été soudé à un tube de dégagement recourbé à angle droit, ›duit du phosphore amorphe en poudre (*fig.* 49). On le re- d'une légère couche d'eau, puis on ajoute de l'iode. En ıt doucement, on obtient un courant régulier de gaz iodhy- qu'on fait arriver dans des flacons parfaitement secs, comme ssait de préparer du chlore. (Personne.)

Propriétés de l'acide iodhydrique. — L'acide iodh
est un gaz incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blan
n'est point permanent; sous une forte pression ou par l'acti
froid intense, il se réduit en un liquide jaunâtre qui peut m
solidifier. L'oxygène sec le décompose à une température
en formant de l'eau et en mettant de l'iode en liberté.

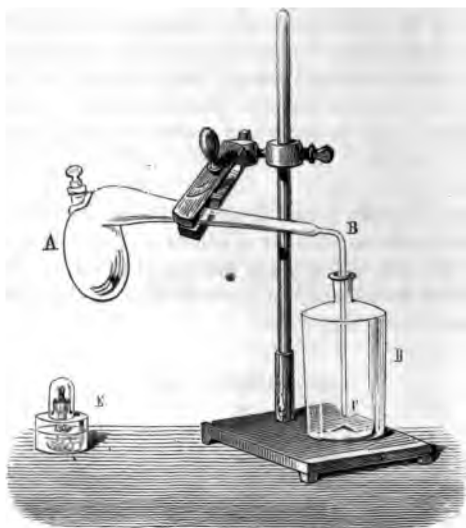


Fig. 49.

J'approche une bougie allumée d'une éprouvette renfern
mélange de gaz iodhydrique et d'oxygène, et je vois ap
immédiatement de belles vapeurs violettes d'iode.

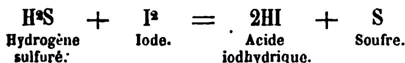


$$2HI + O = H^2O + I^2$$

Cette décomposition de l'acide iodhydrique par l'oxygè
complit, à la température ordinaire, en présence de l'eau.
lution d'acide iodhydrique, abandonnée à l'air, se colore
ment en brun et laisse déposer au bout de quelque te
cristaux d'iode.

Pour préparer cette solution, on dirige un courant de ga

·ique dans de l'eau refroidie à 0°. On peut aussi faire passer un ›urant de gaz sulfhydrique à travers de l'eau tenant de l'iode en ıspension ; celui-ci se convertit en acide sulfhydrique, en même ·mps qu'il se dépose du soufre.



La solution saturée d'acide iodhydrique est un liquide très-dense lensité=1,7) qui répand à l'air d'abondantes fumées. Récemment réparée, elle est incolore ; chauffée, elle perd une portion de son az et distille ensuite sans altération à 126°. La solution saturée enferme 57,7 °/₀ d'acide iodhydrique.

Le chlore et le brome s'emparent immédiatement de l'hydrogène le l'acide iodhydrique et mettent l'iode en liberté.

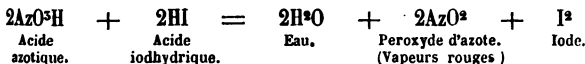
En versant quelques gouttes de brome dans un flacon rempli de ;az iodhydrique, je vois apparaître des vapeurs violettes, qui se ondensent en un dépôt noirâtre d'iode.

Le potassium, le zinc, le fer, le mercure, l'argent décomposent 'acide iodhydrique, avec une énergie inégale, et mettent l'hydro-;ène en liberté.

L'acide sulfurique le décompose pareillement et est réduit par lui ı l'état de gaz sulfureux.



Encore plus facile est la réduction de l'acide azotique par l'acide odhydrique.

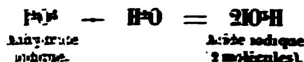


ANHYDRIDES ET ACIDES DE L'IODE.

Parmi les composés que forme l'iode avec l'oxygène, on ne connaît vec certitude que les anhydrides iodique et periodique. L'existence 'un peroxyde d'iode a été rendue très-probable par M. Millon. uant aux anhydrides hypo-iodeux et iodeux, leur existence, bien ıe possible et admise par quelques auteurs, n'est rien moins que ·montrée. Ces composés *formeraient la* série suivante :

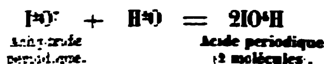
Anhydride hypo-iodeux	I^2O
Anhydride iodeux	I^2O^3
Peroxyde d'iode	I^2O^4
Anhydride iodique	I^2O^5
Anhydride periodique	I^2O^7

En réagissant sur l'eau, les anhydrides de l'iode forment des acides.



$$I^2O^5 + H^2O = 2IO^3H$$

Anhydride iodique. — Acide iodique (2 molécules).



$$I^2O^7 + H^2O = 2IO^4H$$

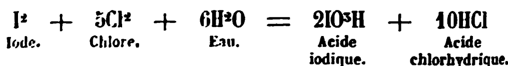
Anhydride periodique. — Acide periodique (2 molécules).

Nous ne décrirons ici que les acides iodique et periodique.

ACIDE IODIQUE.

IO^3H

Il prend naissance lorsqu'on traite l'iode par les réactifs oxydants énergiques, tels que l'acide azotique très-concentré ou un mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium. Il se forme aussi par l'action d'un excès de chlore sur l'iode en présence de l'eau.

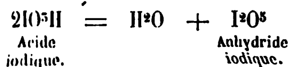


$$I^2 + 5Cl^2 + 6H^2O = 2IO^3H + 10HCl$$

Iode. — Chlore. — Eau. — Acide iodique. — Acide chlorhydrique.

Préparation. — M. Millon prépare l'acide iodique en chauffant de l'iode et du chlorate de potassium avec de l'eau acidulée d'acide azotique. L'oxygène du chlorate se portant sur l'iode, il se forme de l'acide iodique. En ajoutant à la liqueur de l'azotate de baryum, on précipite de l'iodate de baryum. On décompose ce dernier par l'acide sulfurique ; l'acide iodique mis en liberté se dissout, tandis que le sulfate de baryum demeure insoluble. La solution filtrée est concentrée dans le vide de la machine pneumatique.

Propriétés. — L'acide iodique est solide et cristallise en tables hexagonales. Chauffé à 170°, il perd de l'eau et se convertit en anhydride iodique.



$$2IO^3H = H^2O + I^2O^5$$

Acide iodique. — Anhydride iodique.

u rouge sombre, celui-ci se décompose en iode et en oxygène. n le voit, l'acide iodique est bien plus stable que son analogue, de chlorique. Néanmoins il est réduit facilement par les corps es d'oxygène.

l'on ajoute à une solution d'acide iodique de l'acide sulfureux, forme instantanément un précipité d'iode; mais un excès ide sulfureux le fait disparaître, par la raison que l'eau déposée cède son hydrogène à cet iode, son oxygène à l'acide ureux.

xpérience. Je verse dans une décoction d'amidon une solution ide iodique ; elle n'est point bleuie, mais la coloration bleue est iédiate et intense dès que j'ajoute une goutte d'acide iodhyue. C'est l'iode mis en liberté qui colore l'amidon.

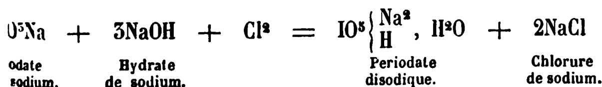


$$IO^3H + 5HI = 3H^2O + 3I^2$$

Acide iodique. — Acide iodhydrique. — Eau. — Iode.

ACIDE PERIODIQUE.

et acide, découvert par MM. Magnus et Ammermüller, a été nu avec le periodate disodique, sel qui se précipite lorsqu'on ge un courant de chlore dans une solution d'iodate de sodium, angée avec de la soude caustique.



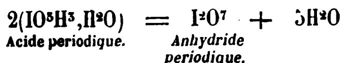
$$O^3Na + 3NaOH + Cl^2 = IO^5\left\{\begin{matrix}Na^2\\H\end{matrix}\right., H^2O + 2NaCl$$

odate sodium. — Hydrate de sodium. — Periodate disodique. — Chlorure de sodium.

n dissout le précipité cristallin de periodate dans l'acide azoe et l'on ajoute à la solution de l'azotate de plomb : il se précidu periodate de plomb. On décompose ce sel par une quantité cte d'acide sulfurique ; on filtre pour séparer le sulfate de mb, et l'on évapore à une douce chaleur. L'acide periodique crisise sous forme de prismes rhomboïdaux incolores, déliquesits, fusibles à 130°.

es cristaux renferment $IO^5H^3 + H^2O$.

A 160°, ils perdent de l'eau et se convertissent en une masse nche d'anhydride periodique.



$$2(IO^5H^3,H^2O) = I^2O^7 + 5H^2O$$

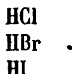
Acide periodique. — *Anhydride periodique.*

De 180 à 190°, l'anhydride periodique abandonne O^2 et se convertit en anhydride iodique I^2O^5.

L'acide periodique forme plusieurs espèces de sels.

Il existe un periodate diargentique $IO^6 \left\{ \begin{matrix} Ag^2 \\ H \end{matrix} \right. + H^2O$ qui correspond au sel disodique mentionné plus haut. Mais on connaît aussi un periodate monoargentique IO^4Ag, auquel correspond un acide IO^4H offrant une composition analogue à celle de l'acide perchlorique, mais qui n'a pas encore été obtenu.

Analogie du chlore, du brome et de l'iode. — Le chlore, le brome et l'iode présentent une analogie frappante dans leurs propriétés chimiques, et cette analogie se révèle surtout dans la constitution de leurs composés. Ils s'unissent à l'hydrogène, atome à atome, pour former les hydracides



et l'on peut dire que les atomes du chlore, du brome et de l'iode, qui s'équivalent entre eux, équivalent aussi à un atome d'hydrogène.

Leur affinité pour l'hydrogène est loin d'être la même ; à cet égard, le chlore est plus puissant que le brome, et celui-ci l'emporte sur l'iode. On remarque le contraire, en ce qui concerne leur affinité pour l'oxygène, les acides oxygénés de l'iode étant plus stables que ceux du chlore.

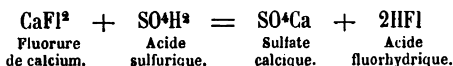
Au reste, l'analogie des trois corps simples dont il s'agit se révèle encore dans la constitution de leurs anhydrides et de leurs acides oxygénés. Elle se poursuit en ce qui concerne leurs combinaisons avec les métaux. Les chlorures, bromures, iodures, possèdent, en général, la même constitution, et il est à remarquer que la plupart de ces composés binaires sont solubles dans l'eau et peuvent cristalliser à la manière des sels dont ils offrent les caractères. De là le nom de *corps halogènes* que Berzelius a donné à cette famille de corps simples, pour marquer qu'ils engendrent des sels en s'unissant aux métaux.

Il est un corps qui appartient à la même famille et qui est doué une énergie chimique bien supérieure à celle du chlore : c'est le *ior*. Il existe dans ce minéral si commun, connu sous le nom de ath fluor, combinaison de fluor et de calcium. Mais le fluor n'a mais été isolé ; il attaque tous les vaisseaux, et, pour le contenir, faudrait un vase taillé dans du fluorure de calcium. On connaît 1e combinaison de fluor et d'hydrogène. Nous allons la décrire.

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

HFl

On prépare ce corps dangereux en décomposant par l'acide sulrique le fluorure de calcium réduit en poudre fine.



$$CaFl^2 + SO^4H^2 = SO^4Ca + 2HFl$$

Fluorure de calcium.	Acide sulfurique.	Sulfate calcique.	Acide fluorhydrique.

L'opération se fait dans une cornue de plomb, à laquelle est adapté n récipient de ıême métal, qu'on ntoure d'un mélnge réfrigérant ig. 50).



Fig. 50.

L'acide fluorhyrique s'y condense ɔus forme d'un liuide très-acide, ui répand à l'air 'épaisses fumées ; a densité est égale 1,06. Dans cet état, l retient de l'eau.

M. Fremy l'a obtenu anhydre en décomposant par la chaleur lans une cornue de platine, du fluorhydrate de fluorure de potassium sec KFl,HFl. Ce sel se dédouble en fluorure de potassium, qui reste, et en acide fluorhydrique, qui se dégage et que l'on condense lans un récipient de platine refroidi à — 20°

Parfaitement privé d'eau, l'acide fluorhydrique est liquide à la température ordinaire ; il est très-fluide. Il bout à 19°4. (Gore.)

L'acide fluorhydrique est excessivement corrosif et doit être manié avec une grande prudence. Son affinité pour l'eau est si grande, que chaque goutte d'acide qu'on y verse produit un sifflement, comme ferait un fer rouge. Cette solution est employée dans la gravure sur verre, car l'acide fluorhydrique attaque et corrode cette substance. Cet effet est dû à l'action que cet acide exerce sur la silice ou acide silicique, qu'il transforme en fluorure de silicium ou en acide hydro-fluosilicique (*voy.* plus loin).

Expérience. On recouvre une lame de verre d'une mince couche de cire, on y trace un dessin ou des caractères à l'aide d'une aiguille; puis on dépose la lame ainsi préparée sur une capsule de plomb (*fig.* 51) renfermant un mélange de fluorure de calcium en poudre et d'acide sulfurique. En chauffant doucement, on donne lieu à un dégagement de vapeurs fluorhydriques qui attaquent le verre,

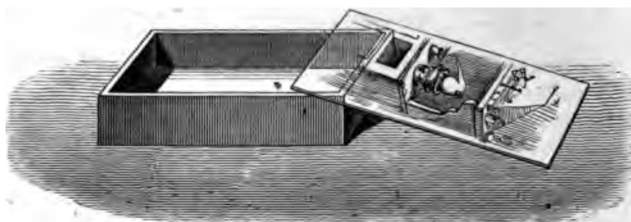


Fig. 51.

partout où la surface de celui-ci a été mise à nu par l'aiguille. La couche de cire étant enlevée, les traits apparaissent gravés dans l'épaisseur du verre.

Au lieu de soumettre le verre recouvert d'une couche de cire à l'action des vapeurs fluorhydriques, on peut employer, comme nous l'avons dit plus haut, une solution étendue d'acide fluorhydrique, ou comme l'a fait M. Maréchal, un bain de fluorhydrate de fluorure de potassium. Les traits ainsi obtenus, au lieu d'être opaques comme ceux qui résultent de la corrosion exercée par les vapeurs, sont transparents. Pour les rendre opaques, il suffit d'ajouter au bain un sel, tel que le sulfate de potassium ou le sulfate d'ammoniaque.

AZOTE

Az = 14

Densité rapportée à l'air.	0,9714
Densité rapportée à l'hydrogène..	14,1
Poids de l'atome Az (poids de 1 volume).	14
Poids de la molécule AzAz (poids de 2 volumes).	28

zote est un des éléments de l'air, et c'est de l'air que Lavoisier eele l'ont retiré les premiers à l'état de pureté, en 1777. Pour r, il suffit d'absorber l'autre élément de l'air, l'oxygène.

érience. Un morceau de liége B (*fig.* 52), flottant sur une cuve supporte une capsule C, où déposé un ent de phos- On enflamme nier, puis on se une cloche capsule. La r produite combustion d'abord l'air ait sortir une ; mais, au le peu d'in- on voit l'eau ter dans la cloche et prendre la place de l'oxygène, qui dis- Lorsque le phosphore est éteint, l'expérience est terminée. lissout peu à peu les vapeurs blanches qui remplissent la et il finit par rester un gaz transparent, irrespirable, im- à la combustion. Ce gaz est de l'azote, encore mêlé de quel- aces d'oxygène et de gaz carbonique.

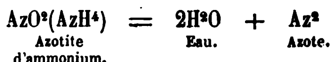


Fig. 52.

eut préparer l'azote à l'état de pureté en faisant passer sur re porté à l'incandescence, dans un tube de porcelaine, un t d'air préalablement dépouillé de vapeur d'eau et d'acide ique. Le cuivre absorbant l'oxygène, l'azote reste et peut cueilli dans des éprouvettes renversées sur la cuve à eau.

n on *peut obtenir de l'azote pur* en chauffant, dans une petite

cornue, de l'azotite d'ammoniaque. La chaleur dédouble ce sel en azote et en eau.



$$AzO^2(AzH^4) = 2H^2O + Az^2$$

Azotite d'ammonium. — Eau. — Azote.

Propriétés. — L'azote est un gaz permanent, plus léger que l'air. Un litre de ce gaz pèse 1gr,257. Il éteint les corps en combustion et n'est point combustible lui-même; il ne trouble point l'eau de chaux. L'eau n'en dissout que $\frac{1}{50}$ de son volume, à 0°. Inspiré à l'état de pureté, il suffoque promptement les animaux, mais sans exercer sur l'économie une action délétère.

L'azote possède des affinités peu énergiques. Il ne se combine directement qu'avec un très-petit nombre de corps, parmi lesquels on peut citer le carbone, le silicium, le bore, le titane.

Sous l'influence d'un flux d'étincelles électriques, il peut s'unir à l'oxygène pour former du peroxyde d'azote; à l'hydrogène, pour former de l'ammoniaque.

AMMONIAQUE.



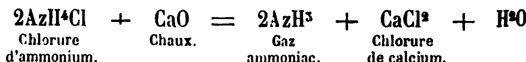
AzH^3

Densité rapportée à l'air	0,596
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume)	8,60
Poids de la molécule AzH^3 (poids de 2 volumes)	17

Découverte par Priestley, étudiée par Scheele, analysée par Berthollet en 1785.

Préparation. — On mélange rapidement dans un mortier poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac, tous deux en poudre; on introduit le mélange dans un ballon de verre qu'on achève de remplir avec des fragments de chaux vive. Après avoir adapté au ballon un tube de dégagement, on chauffe doucement et on recueille le gaz ammoniac sur la cuve à mercure.

La chaux décompose le sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium) avec formation de chlorure de calcium, de gaz ammoniac et d'eau, qui se fixe sur l'excès de chaux.



$$2AzH^4Cl + CaO = 2AzH^3 + CaCl^2 + H^2O$$

Chlorure d'ammonium. — Chaux. — Gaz ammoniac. — Chlorure de calcium.

Pour préparer la solution de gaz ammoniac qu'on nomme improprement *ammoniaque liquide*, on fait arriver le gaz dans un ap-

ıreil de Woulf, dont les flacons sont à moitié remplis d'eau, saut premier, qui n'en contient qu'une petite quantité destinée à la- r le gaz.

Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac est incolore, doué une odeur forte, piquante, et qui provoque le larmoiement. Sa veur est brûlante et caustique. Il n'est point permanent. M. Bussy ı liquéfié par un froid de — 40°. Il suffit d'un froid de — 10° pour liquéfier sous une pression de 6 atmosphères 1/2. Faraday a réalisé tte liquéfaction en opérant comme il suit : il fait passer du gaz amoniac sur du chlorure d'argent sec, qui l'absorbe. Le chlorure turé est placé dans un tube coudé à deux branches (*fig.* 53); rès avoir fermé à la lampe la branche vide, on la plonge dans

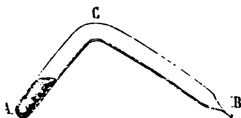


Fig. 53.



Fig. 54.

ı mélange réfrigérant, tandis qu'on chauffe l'autre dans un bain- arie (*fig.* 54).

Le gaz ammoniac abandonne alors le chlorure d'argent, et se con- ense en un liquide transparent dans la branche refroidie. En sou- mettant ce liquide à une évaporation rapide dans le vide, Faraday 'a solidifié. Dans cet état, l'ammoniaque constitue une substance lanche cristalline, transparente, fusible à — 75°, et ne possédant qu'une très-faible odeur. D'après M. Bunsen, l'ammoniaque liquéfiée bout à — 55°, sous la pression de $0^m,7493$; sa densité est égale à 0,76.

Le gaz ammoniac est très-soluble dans l'eau, qui en dissout 1,000 fois son volume à 0°, et environ 740 fois son volume à 15°.

Expérience. 1° Un flacon A (*fig.* 55), rempli de gaz ammoniac, est fermé par un bouchon *traversé par* un tube; celui-ci est effilé

à ses extrémités. Je plonge sous l'eau l'extrémité inférieure, qui est fermée, et je la casse; aussitôt l'eau s'élance du tube dans le flacon, formant un jet qui retombe en gerbe et qui remplit le vase en quelques instants.



Fig. 55.

2° Je fais passer dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac un morceau de glace; elle fond rapidement en absorbant tout le gaz.

La solution du gaz ammoniac dans l'eau est douée de l'odeur du gaz; elle est caustique, et on la désignait autrefois sous le nom d'*alcali volatil*. Elle présente une densité de 0,855. On en fait un grand usage comme réactif. Lorsqu'on la chauffe, elle perd du gaz ammoniac qu'on parvient à en chasser complétement par l'ébullition.

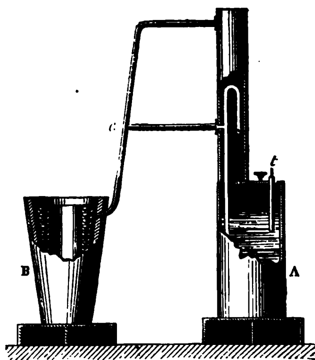


Fig. 56.

Appareil Carré. — Cet appareil, destiné à produire de grands froids, est fondé d'une part sur la propriété que possède la solution concentrée d'ammoniaque de perdre son gaz, lorsqu'on la chauffe, et, de l'autre, sur la facile liquéfaction de ce dernier.

Cet appareil consiste en un cylindre A (*fig.* 56), rempli aux trois quarts d'une solution saturée d'ammoniaque, et qui communique par un tube *c* avec un récipient vide et clos B. On chauffe le cylindre. La solution ammoniacale perd son gaz, qui va se condenser en B sous forme

le. Le dégagement de gaz est terminé dès que le thermo- ; *t* marque 130° environ. On plonge alors le cylindre A dans au froide, et l'on place au milieu du récipient B un vase cy ique rempli d'eau et plongeant dans un peu d'alcool. Ce der- liquide établit une communication entre les parois froides du ient et le vase rempli d'eau. L'ammoniaque liquéfiée distille rapidement et retourne dans le cylindre A, où elle se dissout ouveau dans l'eau. Le froid produit par cette volatilisation de noniaque congèle l'eau du vase plongé dans le récipient B. que cet effet est produit, rien n'empêche de chauffer de nou- le cylindre A et de recommencer la même série d'opérations. pareil est donc à marche intermittente. M. Carré en construit us grands à marche continue.

mposition du gaz ammoniac. — *Expérience.* J'introduis un eudiomètre 200 vol. de gaz ammoniac, et j'y fais passer ant longtemps une série d'étincelles électriques à l'aide d'une ie de Ruhmkorff (*fig.* 57). L'expérience terminée, le volume iz a doublé.

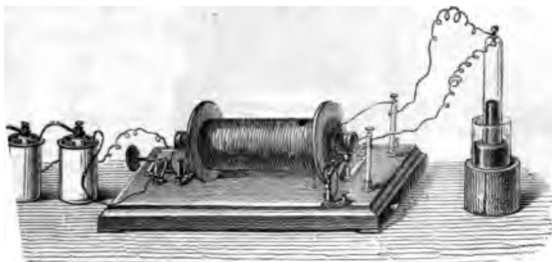


Fig. 57.

vol. de gaz ainsi formés, j'ajoute 200 vol. d'oxygène et je une étincelle ; les 600 vol. se trouvent réduits, après l'ex- 50 vol. ; 450 vol. ont donc disparu pour former de l'eau.

Ces 450 volumes étaient formés de

300 volumes d'hydrogène et de
150 volumes d'oxygène.

mes de gaz ammoniac dédoublés par l'étincelle en 400 volumes ne et de gaz azote renfermaient donc

300 volumes de gaz hydrogène et
100 volumes de gaz azote.

Ce dernier gaz restait dans l'eudiomètre, mélangé à 5(
gène employé en excès.

Il résulte de cette analyse que 2 vol. de gaz ammoniac
3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote, composition qui e
par la formule AzH^3.

Propriétés chimiques. — Une forte chaleur dé
gaz ammoniac, comme une série d'étincelles électriqu
s'en assurer en faisant passer le gaz dans un tube d(
rempli de fragments de la même matière et chauffé au
dans un fourneau à réverbère (*fig.* 58).

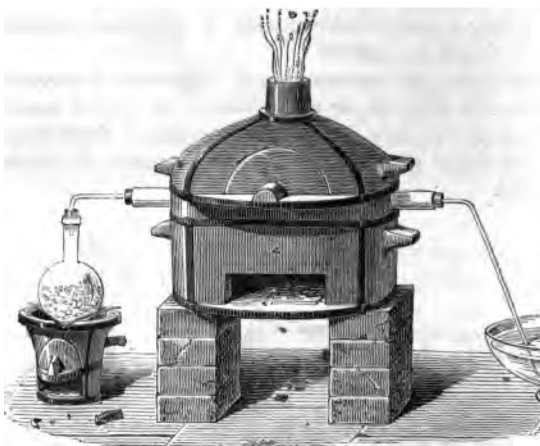


Fig. 58.

Les gaz résultant de la décomposition sont recueil
éprouvettes remplies d'eau. Sur 3 vol. d'hydrogène, ils
1 vol. d'azote.

La décomposition du gaz ammoniac est plus facile l(
troduit dans le tube de porcelaine des fils de fer, de cui
tine. Ce dernier métal n'est pas altéré; mais le cuiv
deviennent cassants, et retiennent quelques centièmes
décomposition du gaz ammoniac est donc favorisée, d
constances, par la formation d'azotures métalliques, p(

la vérité, et que l'action prolongée de la chaleur décompose presque entièrement.

Le gaz ammoniac ne brûle pas au contact de l'air; mais un mélange de 4 vol. de gaz ammoniac et de 3 vol. d'oxygène s'enflamme et détone lorqu'on en approche une bougie allumée.



$$2AzH^3 + O^3 = 3H^2O + 2Az$$

Expérience. Un jet de gaz ammoniac s'échappe par la pointe effilée d'un tube (*fig.* 59). Au moment d'engager cette pointe dans un flacon rempli d'oxygène, j'en approche une allumette enflammée; aussitôt le gaz prend feu et continue à brûler dans l'atmosphère d'oxygène, en répandant une lumière jaunâtre.

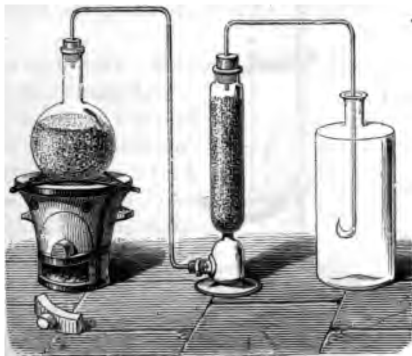


Fig. 59.

Indépendamment de cette combustion vive, le gaz ammoniac peut subir une combustion lente dans les conditions que voici :

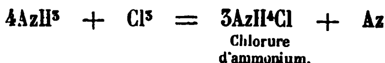
Expérience. Dans le vase A (*fig.* 60) se trouve une solution d'ammoniaque, au-dessus de laquelle est suspendue une spirale de platine. Je chauffe légèrement la solution et j'y dirige un courant rapide d'oxygène. Ce gaz arrive au contact de la spirale de platine, mêlé de gaz ammoniac qu'il entraîne, et fait subir à ce dernier une combustion qui dégage de la chaleur et fait rougir la spirale. Le vase se remplit quelquefois de fumées blanches formées par de l'azotite d'ammoniaque. L'acide azoteux apparaît ici comme un produit de l'oxydation lente de l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait passer un mélange de gaz oxygène et ammoniac sur de la mousse de platine chauffée dans un tube, il se forme de l'acide azotique et de l'eau qui se dégagent en vapeur.

Action du chlore et de l'iode sur l'ammoniaque. — Le

chlore décompose instantanément l'ammoniaque, en s'emparant de son hydrogène.

Expérience. 1° Je plonge dans un flacon (*fig.* 61) rempli de chlore sec le tube effilé par lequel s'échappe un jet de gaz ammoniac; celui-ci s'enflamme immédiatement, et il se forme des vapeurs blanches qui sont du sel ammoniac.



$$4AzH^3 + Cl^3 = 3AzH^4Cl + Az$$

Chlorure d'ammonium.



Fig. 60.



Fig. 61.

2° Dans un long tube fermé par un bout, j'introduis une solution saturée de chlore, de manière à le remplir presque entièrement; je verse ensuite jusqu'au bord une solution d'ammoniaque, et, bouchant le tube avec le doigt, je le renverse sur la cuve à eau. La solution ammoniacale, plus légère, traverse alors l'eau de chlore et est décomposée, selon l'équation précédente, en chlorure d'ammonium, qui reste dissous, et en gaz azote, qui se dégage.

Chlorure d'azote. — Dans d'autres conditions, l'azote s'unit au chlore, formant avec lui un composé très-détonant, très-dangereux à manier, et qu'on nomme *chlorure d'azote.*

Expérience. Une éprouvette remplie de gaz chlore a été renversée *sur une solution* de chlorhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque de

sel a été décomposée lentement par le chlore, avec formation ıcide chlorhydrique et de chlorure d'azote.

Par suite de l'absorption du chlore, le niveau du liquide s'est ›vé dans l'éprouvette, et bientôt une goutte d'un liquide jaune ›st rassemblée à la surface. Une légère secousse la fait tomber, travers la solution de sel ammoniac, dans la soucoupe. Ce corps éagineux est le chlorure d'azote.

J'enlève maintenant l'éprouvette, je jette dans la soucoupe un etit morceau de phosphore, et je le pousse, de loin, avec une ongue baguette de bois, vers la goutte de chlorure d'azote. Au noment du contact, celui-ci fait explosion, et la soucoupe vole en éclats.

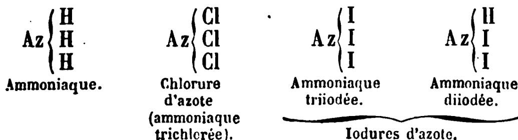
Telle est la violence de la décomposition du chlorure d'azote.

On attribue à ce corps la formule $AzCl^3$.

Iodure d'azote — Il existe un composé détonant analogue au chlorure d'azote et qu'on nomme *iodure d'azote*. On l'obtient sous orme d'une poudre noire, en traitant l'iode par l'ammoniaque; il létone avec une grande violence, au moindre choc, quelquefois pontanément. M. Bunsen lui attribue la formule $Az^2H^3I^3$.

D'après M. Stahlschmidt, la composition de l'iodure d'azote répond la formule AzI^3, lorsque ce corps a été préparé par l'action d'une olution alcoolique d'iode sur l'ammoniaque aqueuse. En faisant éagir les deux corps en solutions alcooliques, on obtiendrait un odure d'azote de la composition $AzHI^2$.

S'il en est ainsi, ces corps détonants offrent les rapports les plus imples avec l'ammoniaque.



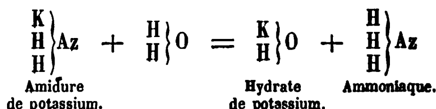
On voit qu'ils en dérivent par la substitution du chlore ou de iode à l'hydrogène, et que cette substitution s'effectue atome par tome.

Action du potassium sur l'ammoniaque. — Lorsqu'on auffe le potassium dans une atmosphère de gaz ammoniac, on oit la surface brillante du métal s'entourer d'un liquide noir verître, qui le couvre *bientôt tout entier*; en même temps, il se dégage

de l'hydrogène. Le métal disparaît peu à peu et le liquide se prend, par le refroidissement, en une masse d'un vert olive. Celle-ci représente de l'ammoniaque, dont 1 atome d'hydrogène a été remplacé par 1 atome de potassium.



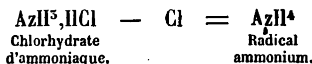
Lorsqu'on la traite par l'eau, elle régénère de l'ammoniaque, en formant de la potasse caustique (hydrate de potassium).



Amalgame d'ammonium. — Voici une réaction plus importante encore et qui a été découverte par Berzelius.

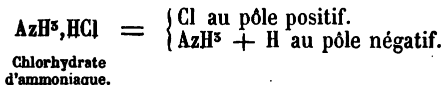
Expérience. J'agite vivement, dans un tube bouché, une solution de chlorhydrate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium) avec un amalgame de potassium liquide; celui-ci augmente de volume immédiatement et finit par déborder. Il s'est converti en une masse molle, légère, douée de l'éclat métallique du mercure.

J'y enfonce le doigt, et elle en garde l'empreinte. Je la jette sur l'eau, elle surnage; mais peu à peu elle se décompose, et, au bout de quelque temps, perdant de l'ammoniaque et de l'hydrogène, elle ne laisse que du mercure. Ce corps instable est ce qu'on nomme l'*amalgame d'ammonium*. Le mercure y est uni à un groupe AzH^4, qui renferme tout l'hydrogène du chlorhydrate d'ammoniaque dont le chlore s'est uni au potassium.



Berzelius et Pontin avaient obtenu antérieurement l'amalgame d'ammonium en faisant passer le courant d'une pile à travers une plaque de sel ammoniac dans laquelle se trouvait creusée une cavité qu'on remplissait de mercure. Dans ce dernier, on plongeait le *pôle négatif* d'une pile, le pôle positif se trouvant en rapport avec *la face inférieure* de la plaque. En traversant celle-ci, le courant

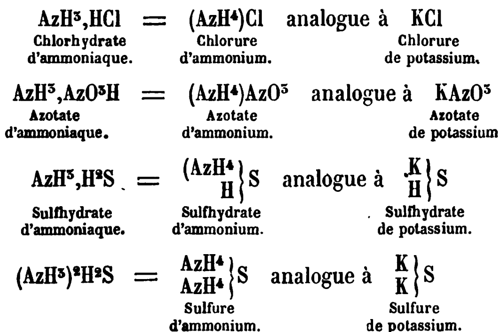
posait le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlore se portant au ositif, l'ammoniaque et l'hydrogène au pôle négatif sur le re, avec lequel ils s'unissent l'un et l'autre pour former l'a- ne d'ammonium.



$AzH^3,HCl = \begin{cases} Cl \text{ au pôle positif.} \\ AzH^3 + H \text{ au pôle négatif.} \end{cases}$

Chlorhydrate d'ammoniaque.

orie de l'ammonium. — La réaction qui vient d'être dé- st fort importante et prête un appui direct à la théorie de mium, imaginée par Ampère. Cette théorie consiste à ad- que les sels ammoniacaux sont analogues, par leur consti- aux sels ordinaires, dont ils ne diffèrent que par la substi- d'un radical composé, l'ammonium, à un radical simple. Les es suivantes expliquent le sens de cette proposition :



$AzH^3,HCl = (AzH^4)Cl$ analogue à KCl

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Chlorure d'ammonium. — Chlorure de potassium.

$AzH^3,AzO^3H = (AzH^4)AzO^3$ analogue à $KAzO^3$

Azotate d'ammoniaque. — Azotate d'ammonium. — Azotate de potassium

$AzH^3,H^2S = \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} S$ analogue à $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S$

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Sulfhydrate d'ammonium. — Sulfhydrate de potassium.

$(AzH^3)^2H^2S = \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} S$ analogue à $\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S$

Sulfure d'ammonium. — Sulfure de potassium.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

CHLORURE D'AMMONIUM.



$AzH^3,HCl = AzH^4Cl$

l était importé autrefois d'Égypte, où on l'obtenait en subli- suie provenant de la combustion de la fiente de chameau. 'hui, on le prépare en grande quantité en saturant par l'a- orhydrique l'ammoniaque qui se dégage des eaux de con- n du gaz, lorsqu'on chauffe ces eaux avec de la chaux. Il évaporer la solution pour obtenir un résidu de chlorhydrate niaque. On le *purifie par sublimation*, opération qui s'exé-

cute dans des pots en grès que l'on chauffe dans un fourneau, et dont la partie supérieure dépasse ce fourneau. Là se condense le chlorhydrate d'ammoniaque volatilisé. Le produit sublimé porte le nom de sel ammoniac.

Il se présente généralement en pains blancs ou grisâtres formés par une masse cristalline fibreuse, cohérente. Sa saveur est piquante et salée. Il se dissout dans 2 parties 1/2 d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante. Sa solution concentrée le laisse déposer en petits octaèdres groupés en aiguilles, de manière à imiter l'aspect des feuilles de fougère.

A une température élevée, il se volatilise sans fondre et se sublime sans décomposition.

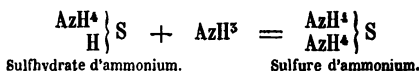
Le chlorhydrate d'ammoniaque est formé par la combinaison de volumes égaux de gaz chlorhydrique et ammoniac.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.



$$AzH^3,H^2S = \left.\begin{matrix}(AzH^4)\\H\end{matrix}\right\}S$$

On l'obtient généralement sous forme de solution en dirigeant un courant de gaz sulfhydrique dans de l'ammoniaque jusqu'à refus. Cette solution est incolore, mais elle se colore en jaune au contact de l'air. Lorsqu'on y ajoute une quantité d'ammoniaque égale à celle qu'elle renferme, il se forme du sulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S$ qui correspond au sulfure de potassium K^2S.

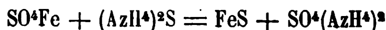


$$\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S + AzH^3 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right\}S$$

Sulfhydrate d'ammonium. Sulfure d'ammonium.

Le sulfure d'ammonium est souvent employé comme réactif dans les laboratoires pour précipiter les solutions de sels métalliques.

Expérience. 1° Dans une solution de sulfate ferreux, je verse une solution de sulfure d'ammonium : il se forme, par double décomposition, du sulfate d'ammonium qui reste en solution et un précipité noir de sulfure ferreux.



$$SO^4Fe + (AzH^4)^2S = FeS + SO^4(AzH^4)^2$$

2° Dans une solution étendue de chlorure stannique, je verse une petite quantité de sulfure d'ammonium; il se forme d'abord un *précipité jaune* de sulfure stannique, mais si j'ajoute un excès de

ctif, ce précipité se dissout : il se forme une combinaison so-le de sulfure stannique et de sulfure d'ammonium.

l l'égard des sulfures d'arsenic, d'étain, d'antimoine, d'or, le fure d'ammonium joue, en effet, le rôle de base.

AZOTATE D'AMMONIAQUE.



$AzH^3,AzO^3H = AzO^3(AzH^4)$

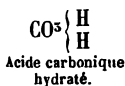
On l'obtient en saturant l'acide azotique par l'ammoniaque. Il istallise en gros prismes transparents, fusibles, très-solubles ins l'eau. En se dissolvant dans l'eau, il produit un abaissement e température qui peut atteindre — 15°. A 300°, il se dédouble n protoxyde d'azote et en eau (p. 156).

CARBONATES D'AMMONIAQUE.

Le carbonate d'ammoniaque du commerce est un sesquicarbonate $[CO^3(AzH^4)^2] + CO^2 + 2H^2O$. On l'obtient en chauffant parties égales le sulfate d'ammonium et de craie dans un appareil distillatoire. l se dégage de l'ammoniaque et de l'eau et il se sublime du ses-quicarbonate d'ammonium.

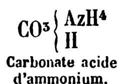
Récemment sublimé, le sesquicarbonate d'ammonium est un sel transparent cristallin. Il est doué d'une forte odeur ammoniacale et possède une saveur piquante et caustique. Exposé à l'air, il perd peu à peu de l'ammoniaque et se convertit en carbonate acide d'ammonium $CO^3\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.$

Carbonate acide d'ammonium. — On peut obtenir ce sel, vulgairement nommé bicarbonate d'ammoniaque, en faisant passer, jusqu'à refus, un courant de gaz carbonique dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Le sel acide se dépose sous forme de pris-mes orthorhombiques. Le carbonate neutre d'ammonium n'est pas connu. Ces sels offrent les relations suivantes avec l'hydrate hypo-thétique de l'acide carbonique :



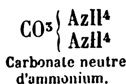
$CO^3\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$

Acide carbonique hydraté.



$CO^3\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.$

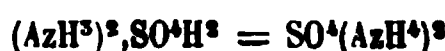
Carbonate acide d'ammonium.



$CO^3\left\{\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right.$

Carbonate neutre d'ammonium.

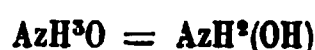
SULFATE D'AMMONIAQUE.



$$(AzH^3)^2,SO^4H^2 = SO^4(AzH^4)^2$$

On obtient ce sel dans les arts en condensant, dans de l'acide sulfurique étendu, l'ammoniaque qui se dégage, lorsqu'on chauffe avec de la chaux les eaux condensées dans l'épuration du gaz de l'éclairage, ou encore les eaux vannes provenant de la fermentation des urines. Le sulfate d'ammoniaque cristallise en prismes orthorhombiques. Il est incolore, doué d'une saveur piquante. Il se dissout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois son poids d'eau froide. Il est insoluble dans l'alcool.

HYDROXYLAMINE.



$$AzH^3O = AzH^2(OH)$$

Ce corps remarquable a été découvert récemment par M. Lossen. Il prend naissance lorsqu'on réduit l'azotate d'éthyle ou éther azotique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Il se forme aussi par l'action de l'acide azotique étendu sur l'étain (Lossen) ou par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'azotate d'ammoniaque (Maumené).

Enfin, M. Lossen l'a préparé synthétiquement en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sur l'étain arrosé d'acide chlorhydrique, ce qui détermine un dégagement d'hydrogène :



$$2AzO + 3H^2 = 2AzH^3O$$

Dans ces premières réactions l'acide azotique est réduit par l'hydrogène résultant de l'action d'un acide étendu sur l'étain et qui se trouve comme on dit *à l'état naissant.*



$$\underset{\text{Acide azotique.}}{AzO^3H} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Hydroxylamine.}}{AzH^3O}$$

L'hydroxylamine ainsi formée reste dans la liqueur à l'état de combinaison avec un excès d'acide. Elle possède en effet le caractère d'une base énergique. Elle forme avec les acides des sels définis, et l'on peut la comparer à l'ammoniaque, dont elle dérive par substitution du groupe OH (hydroxyle) à un atome d'hydrogène.



$$Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

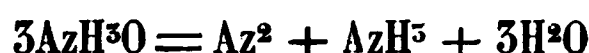
Ammoniaque.



$$Az\begin{cases}(OH)\\H\\H\end{cases}$$

Hydroxylamine.

:i on n'a pas réussi à l'isoler. Lorsqu'on ajoute une solu-
tasse caustique à une solution concentrée d'un sel d'hy-
ne, il se manifeste un vif dégagement d'azote et il se
l'ammoniaque.



$$3AzH^3O = Az^2 + AzH^3 + 3H^2O$$

mposant une solution étendue de sulfate d'hydroxylamine
ıantité d'eau de baryte exactement suffisante pour préci-
le sulfurique, M. Lossen a obtenu une solution aqueuse
lamine.

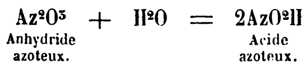
κylamine possède des propriétés réductrices : elle préci-
vre et le mercure, à l'état métallique de leurs solutions

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

aît cinq composés d'azote et d'oxygène, savoir :

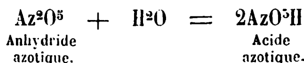
	COMPOSITION ATOMIQUE.	COMPOSITION VOLUMÉTRIQUE.
'azote ou oxyde	Az^2O	2 vol. Az et 1 v. O condensés en 2 v.
›te ou oxyde azo-	AzO	1 vol. Az et 1 v. O condensés en 2 v.
zoteux ou acide hydre.	Az^2O^3	2 vol. Az et 3 v. O condensés en 2 v.
azote ou vapeur	Az^2O^4	2 vol. Az et 4 v. O condensés en 2 v.
zotique ou acide nhydre.	Az^2O^5	2 vol. Az et 5 v. O condensés en 2 v.

ıct de l'eau, les anhydrides azoteux et azotique se con-
en acides azoteux et azotique.



$$Az^2O^3 + H^2O = 2AzO^2H$$

Anhydride azoteux. — Acide azoteux.



$$Az^2O^5 + H^2O = 2AzO^3H$$

Anhydride azotique. — Acide azotique.

PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTEUX.

Az^2O

Densité rapportée à l'air.	1,527
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	22,0
Poids de la molécule Az^2O (poids de 2 volumes)	44

Découvert par Priestley, en 1776.

Préparation. — On l'obtient en chauffant doucement l'azotate d'ammoniaque dans une petite cornue de verre. Le sel fond et se décompose ensuite avec effervescence en eau et en protoxyde d'azote, que l'on recueille dans des éprouvettes remplies d'eau (*fig.* 62).

$$\underset{\text{Azotate d'ammonium.}}{AzO^3(AzH^4)} = 2H^2O + \underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{Az^2O}$$

Fig. 62.

Propriétés. — Le gaz protoxyde d'azote ou oxyde azoteux est incolore, inodore, doué d'une saveur sucrée. Il n'est point permanent. M. Faraday l'a liquéfié en le soumettant à la double influence d'une température très-basse et d'une forte pression.

Expérience. Du protoxyde d'azote liquéfié se trouve dans un tube fixé, au moyen d'un bouchon, dans le goulot d'un flacon ; il se vaporise rapidement en produisant un froid extrême. Je verse du mercure dans le tube ; le métal traverse la couche du protoxyde liquéfié et se solidifie. J'y laisse tomber maintenant un petit morceau de charbon incandescent ; il flotte à la surface du protoxyde liquéfié et brûle avec un vif éclat (*fig.* 63).

Le protoxyde d'azote entretient, en effet, la combustion presque *à l'égal de* l'oxygène. Il est décomposable par la chaleur. Au con-

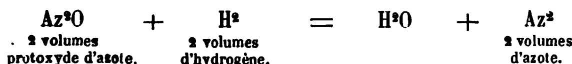
ict d'un corps enflammé, il se décompose et l'oxygène, mis en berté, s'unit au corps combustible.

Expérience. Dans une éprouette remplie de gaz protoxyde 'azote, je plonge une bougie résentant quelques points inndescents : elle se rallume et ûle avec un vif éclat (*fig.* 64). De même, la combustion du ıfre et du phosphore s'effec- : dans le protoxyde d'azote avec e grande énergie.



Fig. 63.

Volumes égaux de protoxyde zote et d'hydrogène forment un mélange qui détone par le passe de l'étincelle électrique ou à l'approche d'un corps incancent.



$$Az^2O + H^2 = H^2O + Az^2$$

2 volumes protoxyde d'azote. 2 volumes d'hydrogène. 2 volumes d'azote.

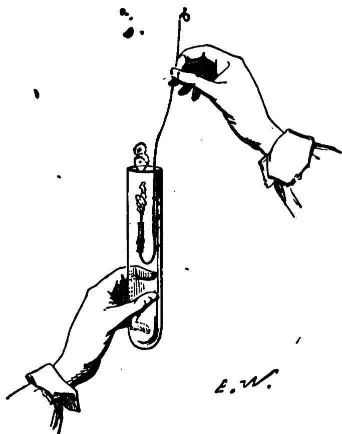


Fig. 64.

a respiration est une combustion lente : le protoxyde d'azote t l'entretenir *pendant quelques* instants. Il ne suffoque point,

mais son inhalation trouble les fonctions du système nerveux qu'il déprime. Il a été employé dans ces derniers temps comme anesthésique. L'insensibilité qu'il produit est quelquefois précédée d'un état d'ivresse; de là le nom de ***gaz hilarant***, qui lui a été donné par H. Davy. Il faut ajouter que ces effets d'excitation n'ont pas été constatés par les derniers observateurs qui ont opéré sur du gaz protoxyde d'azote pur.

Le protoxyde d'azote se dissout environ dans son volume d'eau.

BIOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTIQUE.

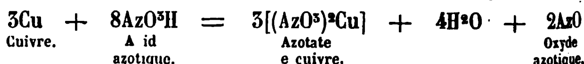


AzO

Densité rapportée à l'air	1.039
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume)	15
Poids de la molécule AzO (poids de 2 volumes)	30

Découvert en 1772 par Hales.

Préparation. — On obtient le bioxyde d'azote en décomposant à froid l'acide azotique étendu par le cuivre métallique.



$$\underset{\text{Cuivre.}}{3Cu} + \underset{\text{A id azotique.}}{8AzO^3H} = \underset{\text{Azotate e cuivre.}}{3[(AzO^3)^2Cu]} + 4H^2O + \underset{\text{Oxyde azotique.}}{2AzO}$$

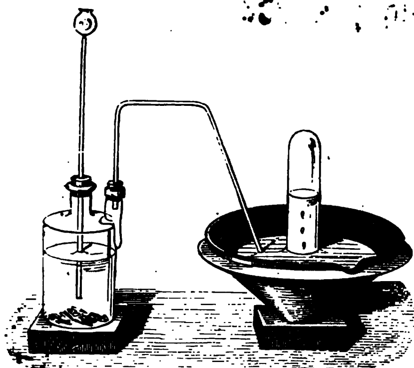


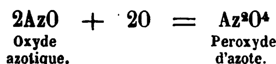
Fig. 65.

Dans un flacon d'un demi-litre, on introduit de la tournure de cuivre et de l'eau, puis, par le tube à entonnoir, de l'acide azotique ordinaire; celui-ci est attaqué immédiatement par le cuivre, qui se dissout en formant de l'azotate (fig. 65). En même temps, il se

: du bioxyde d'azote. Ce gaz, absorbant l'oxygène de l'air, se 'tit en vapeurs rouges qui deviennent aussitôt visibles dans)n; mais le dégagement du bioxyde d'azote continuant, l'atère du flacon se décolore peu à peu. Le gaz qui se dégage rs recueilli dans des éprouvettes remplies d'eau.

priétés. — Le bioxyde d'azote ou oxyde azotique est un gaz ıent, incolore. Il est décomposable par la chaleur, mais moins ent que le protoxyde. Il est à peine soluble dans l'eau, qui 'end qu'un vingtième de son volume. Sa propriété caracté- : est d'absorber la moitié de son volume d'oxygène à la tem- e ordinaire, pour passer à l'état de peroxyde d'azote ou ; nitreuses.

rience. Je retourne, dans l'air, une éprouvette de bioxyde renversée sur la cuve à eau, et je vois apparaître immé- :nt des vapeurs rouges.



$$2AzO + 2O = Az^2O^4$$

Oxyde azotique. — Peroxyde d'azote.

)xyde d'azote entretient la combustion de certains corps. phore enflammé y brûle avec un vif éclat; cependant ce allume pas, comme l'oxygène et le protoxyde d'azote, une [ui présente encore quelques points en ignition.

rogène le décompose, à une température peu élevée, en de l'eau et de l'azote.



$$AzO + H^2 = Az + H^2O$$

:lange des deux gaz, à volumes égaux, s'enflamme à l'ap- d'une bougie.

'ience. Dans un flacon rempli de bioxyde d'azote, je laisse quelques gouttes de sulfure de carbone, liquide très-volatil ; vapeurs vont se mêler immédiatement avec le gaz. En ant une bougie allumée du mélange, je vois éclater une vive : le soufre et le charbon du sulfure de carbone ont été brû- l'oxygène du bioxyde d'azote.

adiations lumineuses que produit cette combustion déter- , comme la lumière solaire, la combinaison instantanée du :t de l'hydrogène.

[u'on fait *passer du bioxyde d'azo*[illegible] mélangé avec un excès

d'hydrogène dans un tube renfermant de la mousse de pl chauffée, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque.



$$AzO + 5H = H^2O + AzH^3$$

Dans d'autres circonstances il peut se produire de l'hydr lamine (p. 154).

Une solution de sulfate ferreux absorbe avec avidité le bio d'azote en se colorant en brun foncé. C'est là une propriété ca téristique de ce gaz.

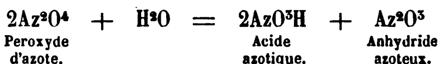
ANHYDRIDE AZOTEUX.



Az^2O^3

L'anhydride azoteux prend naissance lorsqu'on dirige dan récipient fortement refroidi un mélange de bioxyde d'azote en g excès et d'oxygène.

Il se forme en même temps que l'acide azotique, lorsqu'on t le peroxyde d'azote par une petite quantité d'eau froide.



$$\underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{2Az^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} + \underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3}$$

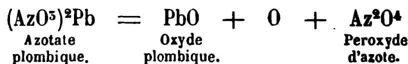
C'est un liquide bleu qui bout à une basse température.

PEROXYDE D'AZOTE OU VAPEUR NITREUSE.



AzO^2 ou Az^2O^4

Préparation. — Lorsqu'on chauffe au rouge l'azotate de p bien sec, il se décompose en oxyde de plomb et en vapeurs ro que l'on peut condenser en les dirigeant dans un récipient refroidi.



$$\underset{\text{Azotate plombique.}}{(AzO^3)^2Pb} = \underset{\text{Oxyde plombique.}}{PbO} + O + \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4}$$

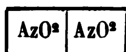
Les premières portions de peroxyde d'azote que l'on recueill ordinairement colorées en vert : elles renferment une trace d midité. Si l'on change le récipient, il s'y condense un liquide j qui se prend à — 10° en une masse cristalline.

Propriétés. — Le peroxyde d'azote est un liquide mobile, pre *incolore à une* très-basse température. Il se colore un peu plus

ient d'un brun orangé à + 15°. Il bout à 22°; sa vapeur est . Près du point d'ébullition, elle présente une condensation épond à la formule Az^2O^4. (Wanklyn et Playfair, Müller.) Cela dire que 2 atomes d'azote et 4 atomes d'oxygène sont con-s en 2 volumes pour former la molécule Az^2O^4, et occupent me espace que deux atomes (une molécule) d'hydrogène.

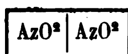


2 volumes d'hydrogène.

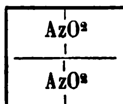


2 volumes Az^2O^4.

s cette vapeur se dissocie à une température plus élevée, à-dire qu'elle se décompose de manière à occuper graduelle- un volume double de celui qu'elle occupait d'abord. Les nes d'azote et les 4 atomes d'oxygène combinés dans Az^2O^4 occupaient 2 volumes à une basse température, en occupent à 70°.



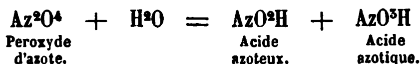
Vapeurs rouges à 20°.



Vapeurs rouges à 70°.

vapeurs rouges de peroxyde d'azote sont très-corrosives et langereuses à respirer.

ıs savons qu'une petite quantité d'eau glacée décompose le yde d'azote en anhydride azoteux et en acide azotique. Sous ience d'une plus grande quantité d'eau, il se décompose en azoteux et azotique.



$$Az^2O^4 + H^2O = AzO^2H + AzO^3H$$

Peroxyde d'azote. — Acide azoteux. — Acide azotique.

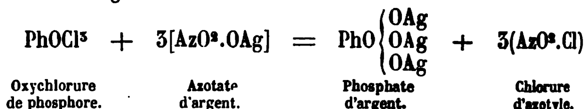
squ'on dirige sur de l'éponge de platine chauffée un mélange peurs rouges et d'hydrogène, il se forme de l'eau et de l'am-ıque.

lorure et bromure d'azotyle. — Comme le bioxyde d'a- qu'on pourrait nommer nitrosyle, la vapeur rouge peut jouer de radical. Il existe un chlorure et un bromure de peroxyde e ou d'azotyle.

$AzO^2.Cl$ — *Chlorure d'azotyle.*

$AzO^2.Br$ — Bromure d'azotyle.

Le dernier composé se forme, avec d'autres produits, lorsqu'on fait réagir le brome sur les vapeurs rouges à une très-basse température. Tout récemment MM. Odet et Vignon ont obtenu le chlorure d'azotyle en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'azotate d'argent.

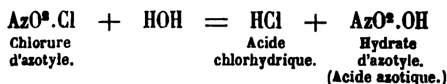


$$PhOCl^3 + 3[AzO^2.OAg] = PhO\begin{cases}OAg\\OAg\\OAg\end{cases} + 3(AzO^2.Cl)$$

Oxychlorure de phosphore. — Azotate d'argent. — Phosphate d'argent. — Chlorure d'azotyle.

Ainsi obtenu, le chlorure d'azotyle est un liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à + 5° et qui ne se solidifie qu'à — 31°.

En réagissant sur l'eau, il forme l'hydrate d'azotyle ou acide azotique.



$$AzO^2.Cl + HOH = HCl + AzO^2.OH$$

Chlorure d'azotyle. — Acide chlorhydrique. — Hydrate d'azotyle. (Acide azotique.)

Dans cette réaction, l'acide azotique se forme par double décomposition, aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène, enlevé par le chlore, est remplacé par le radical azotyle. On est donc en droit de dire que l'eau et l'acide azotique appartiennent au même type.

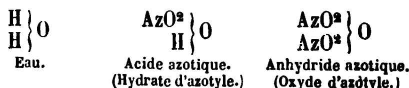


$$HOH \qquad (AzO^2)OH$$

Eau. — Acide azotique.

On voit que, dans l'acide azotique $(AzO^2)'OH$ le groupe d'atomes $(AzO^2)'$ tient la place d'un atome d'hydrogène de l'eau (H)OH. C'est ce qu'on exprime en disant que ce groupe d'atomes est un radical monoatomique. L'accent ′ en marque l'atomicité.

Mais l'atome d'hydrogène qui demeure dans l'hydrate d'azotyle ou acide azotique peut être remplacé à son tour par 1 groupe azotyle. Il résulte de cette nouvelle substitution un oxyde d'azotyle, qui est l'anhydride azotique ou acide azotique anhydre. Comme l'acide azotique, il appartient au type eau. Les formules suivantes, qu'on nomme typiques, font apparaître clairement ces relations :



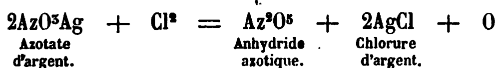
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O$$

Eau. — Acide azotique. (Hydrate d'azotyle.) — Anhydride azotique. (Oxyde d'azotyle.)

Nous allons décrire ces importants composés.

ANHYDRIDE AZOTIQUE.

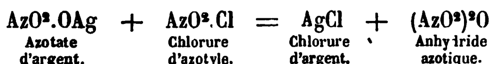
M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu ce corps en faisant réagir le chlore sur l'azotate d'argent chauffé de 58 à 60°.



$$2AzO^3Ag + Cl^2 = Az^2O^5 + 2AgCl + O$$

Azotate d'argent. — Anhydride azotique. — Chlorure d'argent.

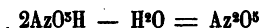
MM. Odet et Vignon l'ont obtenu récemment en dirigeant sur l'azotate d'argent chauffé à 70° les vapeurs du chlorure d'azotyle (page 162).



$$AzO^2.OAg + AzO^2.Cl = AgCl + (AzO^2)^2O$$

Azotate d'argent. — Chlorure d'azotyle. — Chlorure d'argent. — Anhydride azotique.

On obtient aussi l'anhydride azotique, comme l'a fait voir M. Berthelot, par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'acide azotique concentré :



$$2AzO^3H - H^2O = Az^2O^5$$

L'anhydride azotique est solide et cristallise en prismes droits à base rhombe. Il fond à 29°,5; il entre en ébullition de 48 à 50°. Il est très-instable et détone spontanément lorsqu'on le conserve, même à une basse température.

ACIDE AZOTIQUE.



AzO^3H

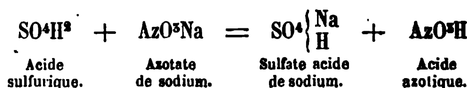
État naturel. — L'atmosphère renferme souvent une trace de vapeur d'acide azotique ou d'autres composés d'oxygène et d'azote, et l'on rencontre dans les pluies d'orage de petites quantités d'azotate et d'azotite d'ammoniaque. Un courant d'air que l'on fait passer pendant longtemps à travers une solution de carbonate de potasse y laisse de l'azotate de potassium. (Cloez.) On peut admettre que les composés d'oxygène et d'azote se forment dans l'atmosphère par l'action de l'électricité sur les éléments de l'air.

Les azotates de potassium, de sodium, de magnésium, de calcium se rencontrent dans le sol, souvent en abondance. Ils se forment partout où des matières organiques azotées se décomposent, à l'air, en présence de matières *poreuses et de* bases alcalines. C'est l'am-

moniaque provenant de cette décomposition qui s'oxyde dans ces conditions.

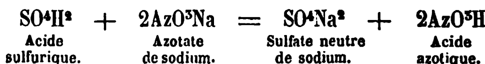
Il résulte des expériences de M. Cloez que les éléments de l'air peuvent, en s'unissant directement, concourir à la formation des azotates dans le sol, toutes les fois qu'il s'y trouve des bases alcalines et des matières oxydables.

Préparation. — On obtient l'acide azotique en décomposant un azotate alcalin par l'acide sulfurique. Dans les laboratoires, on exécute cette opération dans une cornue de verre, dont le col s'engage, sans bouchon, dans un ballon récipient qu'on a soin de refroidir. On emploie 98 parties d'acide sulfurique concentré et 85 parties d'azotate de sodium. Lorsqu'on chauffe, la masse laisse dég vapeurs d'acide azotique, auxquelles se mêlent, au commen de l'opération, quelques vapeurs rouges. L'acide se conden le récipient sous forme d'un liquide jaune, répandant des blanches à l'air. Il reste dans la cornue du sulfate acide de dium.



$$SO^4H^2 + AzO^3Na = SO^4\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right. + AzO^3H$$

Dans les arts, on décompose l'azotate de sodium par un aci sulfurique moins concentré (62° Baumé). On évite ainsi la déco position de l'acide azotique pendant l'opération. Celle-ci s'exéc dans une chaudière en fonte A (*fig.* 66), dont la tubulure latérale garnie intérieurement d'un tube en grès, se trouve en communic tion avec une série de *bonbonnes* en grès C, où l'acide se conden La température s'élevant à la fin de l'opération, il se forme du s fate neutre de sodium.

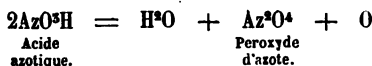


$$SO^4H^2 + 2AzO^3Na = SO^4Na^2 + 2AzO^3H$$

Propriétés. — Lorsqu'il est parfaitement pur, l'acide azotiq est un liquide incolore ; mais il jaunit rapidement à la lumière, éprouvant une décomposition partielle. Exposé à l'air, il rép des fumées blanches abondantes. Il se congèle à — 49° ; il bo à 86°.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube de porcelaine chau

:, elle se décompose en peroxyde d'azote, en oxygène et en



$$2AzO^3H = H^2O + Az^2O^4 + O$$

Acide azotique. — Peroxyde d'azote.

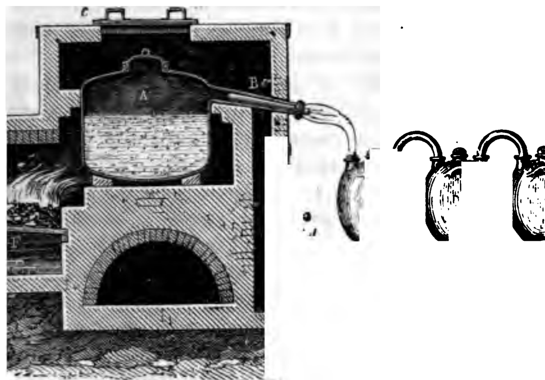


Fig. 66.

azotique se mêle à l'eau en produisant une élévation de
ıre. L'acide étendu, formé par le mélange de 42,8 parties
ıe 100 parties d'acide concentré, est un liquide incolore
.sité de 1,42 ; il bout d'une manière constante à 123°, sans
sse néanmoins le considérer comme un composé défini.

azotique abandonne facilement une portion de son oxy-
corps qui en sont avides. Il oxyde énergiquement le soufre,
.ore, l'arsenic, l'iode, le silicium, le charbon, la plupart
ıx :

ınces. 1° Je touche la surface de l'acide concentré avec un
incandescent, et je vois la combustion activée par suite
omposition de l'acide azotique ; en même temps appa-
les vapeurs rouges.

erse le même acide sur du cuivre ; il est énergiquement
ıé et donne un dégagement abondant de bioxyde d'azote,
nvertit en vapeurs rouges au contact de l'air.

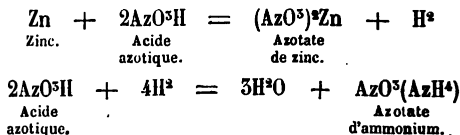
Certains métaux attaquent l'acide étendu plus facilement q l'acide concentré; tel est le fer.

Expérience. Je verse de l'acide azotique étendu sur des point de Paris; il est énergiquement attaqué et je constate un vif dég gement de vapeurs rouges. Je prends une nouvelle portion d mêmes pointes et je les jette dans de l'acide concentré; elles maintiennent intactes. Bien plus, après avoir décanté cet acide, puis le remplacer par l'acide étendu, sans que celui-ci subisse u décomposition; le fer est devenu *passif*, en se recouvrant d'u mince couche de gaz. Mais il suffit de le toucher avec un fil cuivre pour qu'il redevienne actif, c'est-à-dire pour qu'il attaq immédiatement l'acide étendu.

L'action de l'étain sur l'acide azotique est digne de remarque. en dégage des torrents de vapeurs rouges et se transforme en u poudre blanche, qui est de l'acide stannique. Dans cette réactio il se forme aussi, aux dépens des éléments de l'acide azotique, petites quantités d'ammoniaque et d'hydroxylamine (page 154), q demeurent unies à un excès d'acide.

Mais nous pouvons réaliser d'une manière plus complète ce réduction de l'acide azotique en ammoniaque.

Expérience. Voici de l'eau à laquelle j'ai ajouté une petite qua tité d'acide azotique. J'y laisse tomber du zinc; le métal s'y diss lentement et sans dégagement de gaz, et, au bout de quelque tem la liqueur renferme de l'azotate de zinc et de l'azotate d'ammoni que. C'est l'hydrogène d'une portion de l'acide azotique mis liberté par le zinc qui réduit, au moment où il tend à se dégag c'est-à-dire à *l'état naissant*, une autre portion de l'acide azotiq formant ainsi de l'eau et de l'ammoniaque.



$$\underset{\text{Zinc.}}{Zn} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} = \underset{\text{Azotate de zinc.}}{(AzO^3)^2Zn} + H^2$$

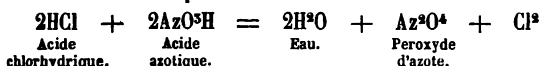
$$\underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} + 4H^2 = 3H^2O + \underset{\text{Azotate d'ammonium.}}{AzO^3(AzH^4)}$$

Le bioxyde d'azote décompose l'acide azotique. Lorsqu'on f passer un courant de ce gaz à travers de l'acide azotique, celui se colore, suivant sa concentration, en brun, en jaune, en v bleuâtre. L'acide azotique se trouve réduit dans ces conditions p *le bioxyde* d'azote, et il se forme du peroxyde d'azote ou de l'ac

teux qui restent dissous dans la liqueur, en la colorant le pre-
:r en brun, le second en bleu ou en vert.

ʼacide azotique est un des acides les plus importants ; on en fait grand usage comme réactif. On l'emploie dans la fabrication de ide sulfurique (page 104). On s'en sert pour oxyder certaines ;ières organiques, telles que le sucre et l'amidon, qu'il conver-
ɜn acide oxalique.

au régale. — On nomme ainsi un mélange d'acide azotique l'acide chlorhydrique. Ce liquide dissout l'or, et il doit cette priété au chlore, qui est mis en liberté par l'action mutuelle deux acides.



$$2HCl + 2AzO^3H = 2H^2O + Az^2O^4 + Cl^2$$

Acide chlorhydrique. — Acide azotique. — Eau. — Peroxyde d'azote.

bandonné à lui-même, ce mélange se colore peu à peu en jaune, se décomposant partiellement, comme l'indique l'équation pré- ;nte ; mais cette décomposition est limitée et ne s'effectue en lité qu'en présence d'un métal capable d'absorber le chlore.

ais l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique donne à d'autres produits signalés par Gay-Lussac et par M. Baudri- ıt ; ce sont des composés ternaires d'oxygène, d'azote et de re. L'un deux est une vapeur rouge, condensable à — 7° en iquide rouge orangé. La composition de ce corps est probable- t exprimée par la formule



$$AzOCl^2$$

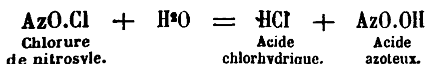
ı peut l'envisager comme du peroxyde d'azote, dont 1 atome ʏgène serait remplacé par une quantité équivalente, c'est-à-dire 2 atomes de chlore.

ıutre est un gaz qui ne se liquéfie que par l'action d'un froid ıse : c'est le chlorure de nitrosyle.



$$AzO.Cl$$

réagissant sur l'eau, il forme de l'acide chlorhydrique et de e azoteux.



$$AzO.Cl + H^2O = HCl + AzO.OH$$

Chlorure de nitrosyle. — Acide chlorhydrique. — Acide azoteux.

voit que le chlorure de *nitrosyle* est à l'acide azoteux ce que

le chlorure d'azotyle (page 161) est à l'acide azotique. Les formule suivantes montrent le parallélisme de ces composés :

$AzO.Cl$ Chlorure de nitrosyle.	$\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide azoteux.	$\left.\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right\}O$ Anhydride azoteux.
$AzO^2.Cl$ Chlorure d'azotyle.	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide azotique.	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O$ Anhydride azotique

PHOSPHORE

$Ph = 31$

Densité de vapeur rapportée à l'air. 4,32
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. 61,01

Découvert par Brandt en 1669.

Un alchimiste de Hambourg, Brandt, s'avisa un jour de cherch la pierre philosophale dans l'urine; il en retira le phosphor en 1669.

Kunckel, ayant eu connaissance de cette découverte, parvint, son côté, à extraire du phosphore de l'urine; mais ce liquide renferme qu'une petite quantité de phosphates et ne pouvait do ner que des traces de phosphore. Ce corps ne commença à ét connu des chimistes qu'à partir de l'époque où Gahn en consta l'existence dans les os, et où Scheele apprit à l'en extraire.

Le procédé de ce grand chimiste est encore en usage aujou d'hui. Il consiste à traiter la cendre d'os par l'acide sulfuriq étendu. Le phosphate de chaux des os, qui est un phosphate trica cique, est ainsi converti en phosphate monocalcique, dit phospha acide de chaux.

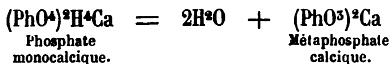


$$(PhO^4)^2Ca^3 + 2SO^4H^2 = (PhO^4)^2H^4Ca + 2SO^4Ca$$

Phosphate tricalcique. — Phosphate monocalcique. — Sulfate calcique.

Ce dernier est soluble; on le sépare par filtration du sulfate d calcium, on évapore la solution et on la mêle avec du charbo en poudre. On dessèche ce mélange et on le porte progressivemen *au rouge,* dans une chaudière de fonte. Le phosphate acide se con-

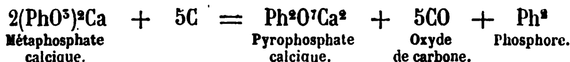
vertit alors en métaphosphate, en perdant deux molécules d'eau.



$$(PhO^4)^2H^4Ca = 2H^2O + (PhO^3)^2Ca$$

Phosphate monocalcique. — Métaphosphate calcique.

Celui-ci, étant fortement calciné en présence du charbon dans les cornues de grès C (*fig.* 67), se décompose en donnant du phosphore, de l'oxyde de carbone, et en laissant un résidu de pyrophosphate calcique.



$$2(PhO^3)^2Ca + 5C = Ph^2O^7Ca^2 + 5CO + Ph^2$$

Métaphosphate calcique. — Pyrophosphate calcique. — Oxyde de carbone. — Phosphore.

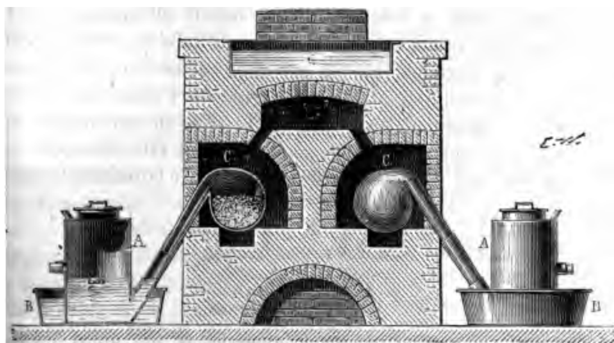


Fig. 67.

Le phosphore se condense dans l'eau du récipient A, dans lequel s'engage le col de la cornue C.

Comme il est impossible de chasser toute l'eau du phosphate acide, il se forme, par suite de la décomposition de cette eau par le charbon, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, auxquels se mêle une petite quantité d'hydrogène phosphoré.

100 kilogrammes d'os fournissent de 8 à 9 kilogrammes de phosphore. Pour purifier ce dernier, on l'enferme dans une peau de chamois, et, après avoir trempé celle-ci dans l'eau à 50°, on comprime fortement ; le phosphore passe au travers et se rassemble sous l'eau. Pour le mouler en bâtons, on l'aspire dans des tubes de verre légèrement coniques, qu'on plonge ensuite dans l'eau froide ; le phosphore solidifié en sort *facilement*.

Propriétés physiques du phosphore. — Récemment for le phosphore est un corps transparent, incolore ou jaunâtre, fle et assez mou pour être entamé facilement par l'ongle. Un lième de soufre le rend dur et cassant. Il est doué d'une odeur a forte qui rappelle celle de l'ail. Sa densité à 10° est égale à 1,8 fond à 44° et bout à 290° ; sa vapeur est incolore et possède densité de 4,32 par rapport à l'air, et de 61,1 par rapport à l drogène.

Si un volume d'hydrogène pèse 1, un volume de vapeur de p phore pèse donc 61,1. Ce dernier nombre devrait donc représe le poids de 1 atome de phosphore ; or il représente le poids de 2 mes de phosphore, et l'on voit que la vapeur de phosphore cette singulière anomalie qu'elle renferme sous le même vol deux fois plus d'atomes que les gaz simples, tels que l'hydro ou l'azote. Si un volume d'hydrogène renferme 1 atome, un vol de vapeur de phosphore en renferme 2, et la chaleur ne par pas à dissocier ces 2 atomes, de manière à leur faire occuper 2 lumes au lieu de 1. La vapeur d'arsenic présente la même anom

H	Az	Ph^2	As^2
1 vol. d'hydrogène.	1 vol. d'azote.	1 vol. de vapeur de phosphore	1 vol. de vapeur d'arsenic.

Le phosphore se vaporise bien au-dessous de son point d'él tion. A la température ordinaire, il émet des vapeurs dans le et même dans l'air. Il luit dans l'obscurité : de là son nom signifie porte-lumière (de φῶς et de φέρω). La cause de ce ph mène est encore obscure. On a pensé qu'il était lié à l'oxyd lente que le phosphore subit dans l'air.

Lorsqu'on conserve sous l'eau un bâton de phosphore tra rent, il devient peu à peu opaque et se couvre d'un enduit pul lent d'un blanc jaunâtre, tandis que les parties centrales conse leur transparence. Ce phosphore blanc n'est autre chose qu phosphore pur qui s'est divisé spontanément en une multitud parcelles offrant une apparence cristalline. Quelques-unes se d chent et, restant suspendues dans l'eau, lui donnent la prop de répandre des lueurs dans l'obscurité.

Lorsqu'on introduit un bâton de phosphore dans un flacon fermant du sulfure de carbone, il s'y dissout rapidement. La s

, soumise à une évaporation lente, laisse déposer le phosphore forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

iis voici un corps d'un rouge brun foncé qui est aussi du phose, bien qu'il ne répande pas de lueurs dans l'obscurité. Je le ffe à 50° ; il n'entre pas en fusion et ne s'enflamme pas, comme e phosphore ordinaire. Je le jette dans le sulfure de carbone; s'y dissout point. Il est amorphe, dur et possède une cassure loïde. Sa densité est de 2,14 (Brodie.) Tandis que le phosphore aire est un poison des plus dangereux, ce corps rouge est sans ı sur l'économie.

un mot, on constate entre ce corps et le phosphore de telles ences de propriétés, qu'on croirait avoir un nouvel élément es yeux. Il n'en est rien cependant, et l'on peut s'en con'e en chauffant la substance rouge à 260°. A cette température, nd et se convertit en phosphore ordinaire, qui s'enflamme ıtact de l'air.

e substance est ce qu'on nomme le *phosphore rouge* ou *amor*lle résulte d'une modification physique que la lumière ou la r impriment au phosphore ordinaire. Qu'on expose un bâton ısphore à l'insolation directe, on verra sa surface rougir ; qu'on ntienne longtemps à 240° environ, comme M. Schrœtter l'a premier, il finira par se convertir tout entier en phosphore

e transformation s'accomplit aussi sous l'influence de cerıgents chimiques.

érience. J'introduis dans un tube un petit bâton de phosphore ire, je chauffe légèrement et j'y laisse tomber une très-petite té d'iode ; celui-ci s'unit au phosphore avec production de r et de lumière. Il se forme ainsi une trace d'iodure, et tout e du phosphore se trouve converti en une masse dure, noire nant une poudre rouge ; c'est du phosphore amorphe. (E. Kopp, .)

si préparé, ce corps se volatilise, comme l'arsenic, sans fondre, t être distillé sans altération en se condensant en une masse qui ne renferme que des traces d'iode.

ıpriétés chimiques du phosphore. — Le phosphore ore possède une grande affinité pour l'oxygène. Exposé à l'air, yde lentement, et de cette combustion lente résulte un mé-

lange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique, qui condense l'humidité de l'air. Schœnbein a prouvé que l'oxydation lente du phosphore est accompagnée de la formation de petites quantités d'ozone et d'eau oxygénée. Il admet qu'il se produit en même temps de l'azotite d'ammoniaque.

Chauffé à l'air à une température de 60°, le phosphore s'enflamme et brûle en répandant une vive lumière et des vapeurs blanches d'acide phosphorique anhydre. Dans l'oxygène, cette combustion s'accomplit avec un éclat incomparable.

Expérience. Du phosphore est fondu sous l'eau chaude dans un verre à pied. J'y plonge (*fig*. 68) un tube effilé, par lequel je fais arriver un courant d'oxygène; chaque bulle qui arrive au contact du phosphore produit une vive lumière, et je vois en réalité ce corps brûler sous l'eau.

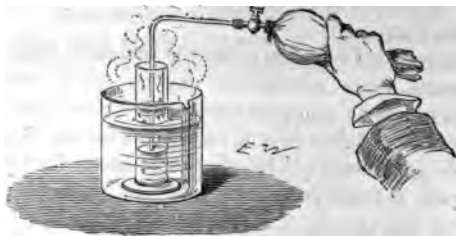


Fig. 68.

Si je projette un morceau de phosphore dans un flacon de chlore sec, il se manifeste, de même, un phénomène de combustion vive, et il se produit du perchlorure de phosphore.

Usages du phosphore. — Ce corps est principalement employé pour la fabrication des allumettes. La pâte inflammable qui garnit ces dernières renferme du phosphore ordinaire ou amorphe. Dans le premier cas le phosphore y est disséminé dans un mélange de substances inertes, tels que le sable, l'ocre, empâtés par la colle forte. Il prend feu à l'air, par le frottement. Dans le second cas, l'inflammation du phosphore amorphe peu combustible est déterminée par le chlorate de potassium, auquel on ajoute aussi du sulfure d'antimoine. Toutes ces substances sont mélangées dans la *pâte qui garnit* l'allumette. Quelquefois cette dernière est garnie

d'une pâte formée de chlorate de potassium et de sulfure d'antimoine, mélange qui ne s'enflamme que sur un grattoir spécial, dont la surface est revêtue de phosphore amorphe et de sulfure d'antimoine. Tous ces mélanges sont agrégés par la colle forte.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

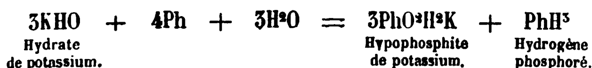


PhH^3

Densité rapportée à l'air.	1,134
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). . . .	17
Poids de la molécule PhH^3 (poids de 2 vol.).	34

Découvert en 1783 par Gengembre.

Lorsqu'on chauffe du phosphore avec de la potasse, il se dégage n gaz qui s'enflamme spontanément au contact de l'air ; c'est de hydrogène phosphoré. Il prend naissance en vertu de la réaction iivante :



$$3KHO + 4Ph + 3H^2O = 3PhO^2H^2K + PhH^3$$

Hydrate de potassium. — Hypophosphite de potassium. — Hydrogène phosphoré.

Préparation. — 1° Pour préparer le gaz hydrogène phosphoré, ı peut chauffer du phosphore avec un lait de chaux épais, dont

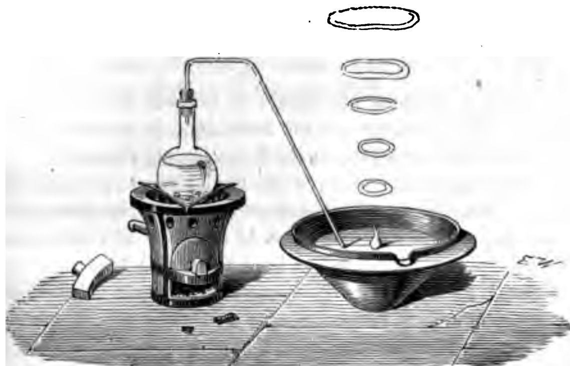


Fig. 69.

on remplit presque entièrement un ballon (*fig.* 69). On recueille le gaz sur l'eau ; dès que les bulles d'hydrogène phosphoré crèvent à la surface de l'eau, elles s'enflamment spontanément en produisant

une vive lumière et une fumée blanche. Il arrive souvent que cell forme une couronne qui va s'élargissant à mesure qu'elle s'é dans l'air.

2° Le même gaz, spontanément inflammable, se dégage lorsq jette dans l'eau (*fig.* 70) du phosphure de calcium, substance br que l'on obtient à l'état impur en faisant passer de la vapeu phosphore sur des morceaux de craie incandescente. Ce phosph de calcium décompose l'eau instantanément avec formation d'hy phosphite de calcium et d'hydrogène phosphoré spontanément flammable.



Fig. 70.

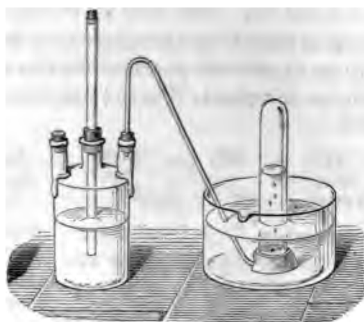
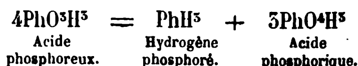


Fig. 71.

Mais lorsqu'on traite le phosphure de calcium par l'acide chl hydrique, il laisse dégager un gaz hydrogène phosphoré (*fig.* 7 qui ne s'enflamme qu'à l'approche d'une bougie allumée.

Ce gaz prend naissance, dans ce cas, par double décomposition e tre l'acide chlorhydrique et le phosphure de calcium. Le calcium s'u au chlore pour former du chlorure de calcium, et l'hydrogène l'acide chlorhydrique se porte sur le phosphore.

3° De même, lorsqu'on chauffe fortement dans une petite cornue l'acide phosphoreux, il laisse dégager un hydrogène phosphoré q ne s'enflamme point spontanément à l'air.



$$4PhO^3H^3 = PhH^3 + 3PhO^4H^3$$

Acide phosphoreux. — Hydrogène phosphoré. — Acide phosphorique.

Propriétés. — Le gaz ainsi préparé est incolore et possède un *odeur alliacée*. Il est très-peu soluble dans l'eau. Il est soluble dan

ol et dans l'éther. Lorsqu'il est pur, il ne s'enflamme à l'air la température de 100°, et brûle alors avec une flamme blanche éclairante. Mais comment expliquer cette différence de pro- és du gaz hydrogène phosphoré, spontanément ou non sponta- nt inflammable ? Elle est due, d'après M. Paul Thenard, à cette nstance, que le gaz préparé à l'aide des premiers procédés indi- plus haut renferme à l'état de mélange un phosphure Ph^2H^4. un liquide très-volatil, extrêmement inflammable et dont la ır répandue en très-petite quantité dans l'hydrogène phos- , communique à ce dernier la propriété de s'enflammer spon- nent à l'air.

ydrogène phosphoré est souvent mélangé avec de l'hydrogène On peut séparer les deux gaz en agitant le mélange avec du e de cuivre, qui absorbe le premier avec formation de phos- de cuivre noir.

composition de l'hydrogène phosphoré PhH^3 rappelle celle de ioniaque AzH^3, et l'analogie entre les deux gaz se révèle de ar la propriété que possède le premier, comme le second, de à l'acide iodhydrique. Il existe un iodhydrate d'hydrogène phos- , corps solide très-bien défini et cristallisable en cubes brillants.

PhH^3,HI iodhydrate d'hydrogène phosphoré.
AzH^3,HI iodhydrate d'ammoniaque.

utons qu'on a signalé l'existence d'un phosphure d'hydrogène , auquel on attribue la formule Ph^2H.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.

n existe deux, savoir :

Un trichlorure de phosphore. . . .	$PhCl^3$
Un pentachlorure.	$PhCl^5$

connaît en outre :

Un oxychlorure.	$PhOCl^3$
Un sulfochlorure.	$PhSCl^3$

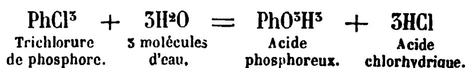
TRICHLORURE DE PHOSPHORE (PROTOCHLORURE).

$PhCl^3$

squ'on fait arriver un courant de chlore sec sur du phosp on chauffe dans une *petite cornue* tubulée, il se forme

combinaison liquide de chlore et de phosphore, que l'on condense dans un récipient refroidi. C'est le trichlorure de phosphore $PhCl^3$, liquide incolore, fumant, d'une densité de 1,45 et qui bout à 74°.

Expérience. Je le verse dans l'eau ; il tombe d'abord au fond et disparaît ensuite rapidement en émettant les vapeurs blanches d'acide chlorhydrique et en formant de l'acide phosphoreux, qui reste dissous.



$$PhCl^3 + 3H^2O = PhO^3H^3 + 3HCl$$

Trichlorure de phosphore. — 3 molécules d'eau. — Acide phosphoreux. — Acide chlorhydrique.

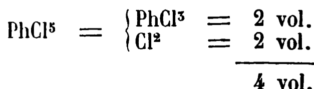
PENTACHLORURE DE PHOSPHORE (PERCHLORURE).



$PhCl^5$

Au contact d'un excès de chlore, le trichlorure de phosphore en absorbe 2 atomes et se condense en un corps solide, jaune, cristallin, le pentachlorure de phosphore $PhCl^5$.

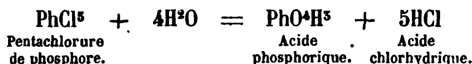
Ce corps est volatil et se sublime, sans fondre, lorsqu'on le chauffe, même au-dessous de 100°. Sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère, il fond à 148° et bout à une température très-peu supérieure. Sa densité de vapeur prise à 336° et réduite à 0° a été trouvée égale à 3,656. (Cahours.) Cette densité devrait être double en supposant que la molécule de perchlorure de phosphore $PhCl^5$ occupât 2 volumes de vapeur, H^2 occupant de même 2 volumes. Il y a donc là une anomalie, mais elle n'est qu'apparente ; car il y a de bonnes raisons de croire qu'à la température de 336° la vapeur de perchlorure de phosphore n'existe plus et qu'elle s'est décomposée ou dissociée en un mélange de trichlorure de phosphore et de chlore, mélange qui donne 4 volumes de vapeur pour une molécule de $PhCl^5$ dissociée.



$$PhCl^5 = \begin{cases} PhCl^3 = 2 \text{ vol.} \\ Cl^2 = 2 \text{ vol.} \end{cases} \qquad \overline{4 \text{ vol.}}$$

En effet, lorsqu'on prend la densité de vapeur du perchlorure de phosphore, en la diffusant dans la vapeur de protochlorure, ce qui a pour effet d'empêcher la dissociation, on trouve pour cette densité un chiffre qui correspond sensiblement à la densité théorique (7,21). (A. Wurtz.)

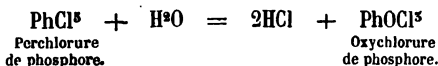
pentachlorure de phosphore décompose l'eau avec une énergie ·me, en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phospho- ·.



$$PhCl^5 + 4H^2O = PhO^4H^3 + 5HCl$$

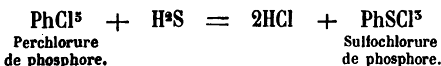
Pentachlorure de phosphore. — Acide phosphorique. — Acide chlorhydrique.

contact d'une petite quantité d'eau, il dégage de même de e chlorhydrique et échange 2 atomes de chlore contre 1 atome gène, formant un liquide incolore qu'on nomme oxychlorure ıosphore. Lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz sulfhy- e, le perchlorure de phosphore se convertit en sulfochlorure, le incolore, bouillant à 126°.



$$PhCl^5 + H^2O = 2HCl + PhOCl^3$$

Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore.



$$PhCl^5 + H^2S = 2HCl + PhSCl^3$$

Perchlorure de phosphore. — Sulfochlorure de phosphore.

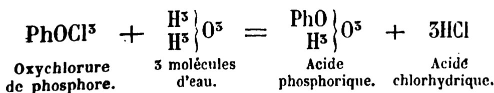
OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.



$PhOCl^3$

obtient aisément ce corps en abandonnant le perchlorure de ıore à l'air humide, jusqu'à ce qu'il soit liquéfié, et soumet- nsuite ce liquide à la distillation. (A. Wurtz.) Il prend nais- dans un très-grand nombre de réactions, lorsqu'on chauffe hlorure de phosphore avec des acides hydratés, tels que l'a- alique, l'acide borique, etc., ou avec des oxydes, des acides es, tels que l'anhydride phosphorique. Dans ces cas, 1 atome ıne du corps oxygéné est échangé contre 2 atomes de chlore tachlorure. (Gerhardt.)

ʳchlorure de phosphore est un liquide incolore, bouillant à ersé dans l'eau, il tombe au fond et se décompose immédia- en acide chlorhydrique et en acide phosphorique.



$$PhOCl^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HCl$$

Oxychlorure de phosphore. — 3 molécules d'eau. — Acide phosphorique. — Acide chlorhydrique.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE BROME ET L'IODE.

On connaît deux bromures de phosphore :

1° Un tribromure $PhBr^3$ qui est un liquide incolore.

2° Un perbromure $PhBr^5$ qui se présente sous forme d'une mass cristalline jaune.

Au trichlorure et au tribromure de phosphore correspond u triiodure PhI^3, qui est peu connu. La combinaison la mieux défini et la plus importante de phosphore et d'iode est l'iodure Ph^2I^4 qu nous allons décrire.

Iodure de phosphore. — Ph^2I^4. Pour obtenir ce corps, o dissout 26 parties de phosphore sec dans 30 à 40 fois son poids d sulfure de carbone et l'on ajoute peu à peu à la solution 203,4 pa ties d'iode. La liqueur, d'abord d'un jaune rougeâtre, devient d'u jaune orangé. On la distille au bain-marie, de manière à chass une partie du sulfure de carbone. Par le refroidissement, la lique ainsi concentrée laisse déposer une masse cristalline d'un rou vif. C'est l'iodure Ph^2I^4.

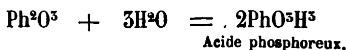
Il cristallise en longues aiguilles brillantes, aplaties, flexibles, f sibles à 100°. Au contact de l'eau il se décompose en acide pho phoreux, acide iodhydrique, en même temps qu'il se forme u dépôt floconneux jaune, riche en phosphore. (Corenwinder.)

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

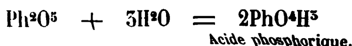
En se combinant avec l'oxygène, le phosphore forme, indépe damment d'un oxyde peu connu, deux anhydrides ou acides anh dres, savoir :

L'anhydride phosphoreux. . . . . Ph^2O^3
L'anhydride phosphorique. . . . . Ph^2O^5

En fixant trois molécules d'eau, ces deux anhydrides se conve tissent en acide phosphoreux et en acide phosphorique.



$$Ph^2O^3 + 3H^2O = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{2PhO^3H^3}$$



$$Ph^2O^5 + 3H^2O = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{2PhO^4H^3}$$

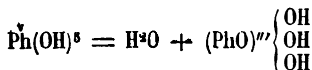
Indépendamment de ces deux acides, il en existe un autre moins oxygéné, savoir l'acide hypophosphoreux PhO^2H^3, dont on ne connaît pas l'anhydride. Ces trois acides renferment, pour 3 atomes d'hydrogène et 1 atome de phosphore, des quantités croissantes d'oxygène; ils constituent en quelque sorte des degrés d'oxydation de l'hydrogène phosphoré.

PhH^3.	hydrogène phosphoré.
PhH^3O.	manque.
PhH^3O^2.	acide hypophosphoreux.
PhH^3O^3.	acide phosphoreux.
PhH^3O^4.	acide phosphorique.

Constitution des acides du phosphore. — Les acides phosphoreux et phosphorique se rattachent, le premier au trichlorure de phosphore, le second à l'oxychlorure de phosphore. Ils en dérivent comme on sait par l'action de l'eau.

$\overset{'''}{Ph}Cl^3$. . . .	trichlorure de phosphore.
$\overset{'''}{Ph}(OH)^3$. . . .	trihydrate de phosphore (acide phosphoreux).
$(PhO)'''Cl^3$. .	chlorure de phosphoryle (oxychlorure de phosphore).
$(PhO)'''(OH)^3$.	trihydrate de phosphoryle (acide phosphorique).

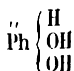
Au perchlorure de phosphore $\overset{v}{Ph}Cl^5$ se rattacherait un pentahydrate $\overset{v}{Ph}(OH)^5$ qui n'est pas connu. L'acide phosphorique dériverait de ce dernier acide par la perte d'une molécule d'eau.



$$\overset{v}{Ph}(OH)^5 = H^2O + (PhO)'''\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

On voit que dans l'acide phosphoreux, comme dans le protochlorure, le phosphore est envisagé comme jouant le rôle d'un élément triatomique, tandis qu'il entre comme élément pentatomique dans le pentachlorure.

Quant à l'acide hypophosphoreux, on doit admettre qu'il renferme de l'hydrogène directement uni au phosphore triatomique et que sa constitution est exprimée par la formule



$$\overset{''}{Ph}\begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases}$$

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.


PhO^2H^3

Il se produit un hypophosphite soluble lorsqu'on fait bou phosphore avec un lait de chaux ou avec une solution con de baryte.

En traitant la solution de l'hypophosphite de baryum par sulfurique, on obtient une solution d'acide hypophosphoreu précipité de sulfate de baryum, qu'on sépare par le filtre queur, convenablement concentrée, laisse un résidu sirupeu lore, très-acide, qui constitue l'acide hypophosphoreux.

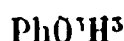
Fortement chauffé, cet acide se convertit en acide phosp en dégageant de l'hydrogène phosphoré. Il est doué de pr réductrices très-énergiques. Il décompose instantanément de mercure, d'argent, et met le métal en liberté. Ajouté en une solution de sulfate de cuivre, il en précipite, à l'aid douce chaleur, de l'hydrure de cuivre Cu^2H^2, qui se décor 100° en cuivre et en hydrogène. (A. Wurtz.)

L'acide hypophosphoreux renferme 3 atomes d'hydrogè 1 seulement peut être remplacé par une quantité équival métal. La composition des hypophosphites est exprimée, er quence, par la formule


$$PhO^2H^2R'$$

dans laquelle R' représente un métal, tel que le potassium, de remplacer l'hydrogène atome par atome.

ACIDE PHOSPHOREUX.

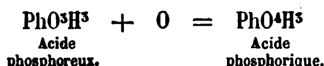

PhO^3H^3

Préparation. — Il se forme par l'action de l'eau sur le rure de phosphore, en vertu de la réaction indiquée pl (p. 176). Pour l'obtenir à l'état de pureté, il suffit d'évapor queur acide qui résulte de cette réaction, et de chauffer le sirupeux dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'il com développer une odeur d'hydrogène phosphoré. Par le refr ment, le tout se prend en une masse cristalline qui const *cide phosphoreux*.

Propriétés. — Exposés au contact de l'air, ces cristaux en atti-
it l'humidité et se résolvent en un liquide très-acide ; ils fondent
ıne douce chaleur et se décomposent à une température élevée,
se transformant en hydrogène phosphoré et en acide phospho-
ue.

;omme l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux est doué
propriétés réductrices.

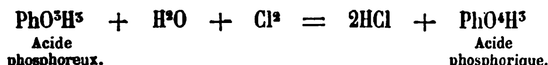
in solution aqueuse, il réduit, à l'ébullition, les sels de mer-
e, d'argent, d'or, et cette réduction est favorisée par l'addition
l'ammoniaque. Il convertit, de même, l'acide arsénique en acide
énieux.



$$PhO^3H^3 + O = PhO^4H^3$$

Acide phosphoreux. — Acide phosphorique.

e chlore, le brome, l'iode le transforment en acide phospho-
ıe en présence de l'eau.



$$PhO^3H^3 + H^2O + Cl^2 = 2HCl + PhO^4H^3$$

Acide phosphoreux. — Acide phosphorique.

'acide phosphoreux renferme 3 atomes d'hydrogène, dont 2 peu-
t être remplacés par une quantité équivalente de métal. C'est
u'on exprime en disant qu'il est bibasique.

a composition des phosphites neutres est exprimée par la for-
e



$$PhO^3HR'^2$$

; laquelle R' exprime un métal analogue au sodium ou au po-
ium.

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.



$$Ph^2O^5$$

n l'obtient en brûlant du phosphore dans un grand ballon rem-
l'air sec. Il se produit d'abondantes fumées blanches qui se
lensent sur les parois du vase en flocons présentant l'apparence
a neige. Ce corps est l'acide phosphorique anhydre. Exposé à
, il en condense l'humidité et se convertit en acide métaphos-
ique



$$Ph^2O^5 + H^2O = 2PhO^3H$$

Projeté dans l'eau, il s'y dissout en faisant entendre un sifflement analogue à celui que produit un fer rouge.

L'anhydride phosphorique se volatilise au rouge sombre. Il est indécomposable par la chaleur. Distillé avec du perchlorure de phosphore, il donne de l'oxychlorure



$$Ph^2O^5 + 3PhCl^5 = 5PhOCl^3$$

Il donne de même de l'oxychlorure de phosphore lorsqu'on le distille avec du chlorure de sodium sec. (Lautemann.)

ACIDE PHOSPHORIQUE.

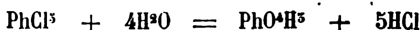
(ORTHOPHOSPHORIQUE).



PhO^4H^3

Préparation. — 1° On peut obtenir cet acide en oxydant le phosphore par l'acide azotique. L'opération est, sinon dangereuse, du moins difficile à conduire, lorsqu'on emploie le phosphore ordinaire, à cause de la violence de la réaction. Elle réussit très-bien avec le phosphore rouge en poudre. On le chauffe dans une cornue, munie d'un récipient, avec de l'acide azotique moyennement concentré. Lorsqu'il a entièrement disparu, on concentre la liqueur acide dans une capsule de platine, après y avoir ajouté une certaine quantité d'acide azotique. Lorsque les dernières portions de cet acide ont été chassées, on ajoute de nouveau une petite quantité d'eau et on abandonne la liqueur sirupeuse dans une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. L'acide phosphorique se dépose, au bout de quelque temps, sous forme de cristaux prismatiques, durs, transparents.

2° On fait passer un courant de chlore, en excès, dans de l'eau chaude, sous laquelle on a fondu du phosphore. Il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique



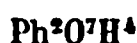
$$PhCl^5 + 4H^2O = PhO^4H^3 + 5HCl$$

Dès que le phosphore a disparu, on évapore la solution et on chasse tout l'acide chlorhydrique en chauffant le résidu vers 200°. Repris par l'eau, il s'y dissout en formant une solution qui laisse déposer des cristaux, lorsqu'on la concentre comme il a été dit plus haut.

Propriétés. — Exposés à l'air, ces cristaux en attirent l'humi-

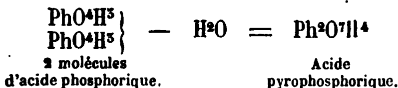
: et tombent en déliquescence. Leur solution est très-acide. Elle coagule pas la solution de blanc d'œuf. Elle ne trouble pas la ıtion de chlorure de baryum, mais elle forme un précipité blanc ›hosphate ammoniaco-magnésien dans une solution de sulfate nagnésie, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. Elle donne, dans ›tate d'argent additionné d'ammoniaque, un précipité jaune, est du phosphate triargentique PhO^4Ag^3.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE.



$Ph^2O^7H^4$

rsqu'on le chauffe longtemps à 213°, l'acide phosphorique perd 'eau et se convertit en un nouvel acide qu'on nomme *pyro-ɔhorique*. 2 molécules d'acide phosphorique, après avoir perdu molécule d'eau, se joignent et forment une seule molécule d'a-pyrophosphorique.

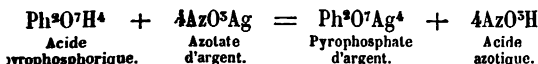


$$\left.\begin{matrix} PhO^4H^3 \\ PhO^4H^3 \end{matrix}\right\} - H^2O = Ph^2O^7H^4$$

2 molécules d'acide phosphorique. — Acide pyrophosphorique.

résidu constitue une masse opaque demi-cristalline, presque rement formée d'acide pyrophosphorique.

périence. Je la dissous dans l'eau et je verse la solution dans ;olution d'azotate d'argent ; il se forme un précipité blanc de ›hosphate d'argent $Ph^2O^7Ag^4$.



$$Ph^2O^7H^4 + 4AzO^3Ag = Ph^2O^7Ag^4 + 4AzO^3H$$

Acide ›yrophosphorique. — Azotate d'argent. — Pyrophosphate d'argent. — Acide azotique.

›squ'on le chauffe avec de l'eau, l'acide pyrophosphorique en le nouveau une molécule et passe à l'état d'acide phospho- par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.



PhO^3H

éparation. — Lorsqu'on chauffe au rouge de l'acide phos-que dans un creuset de platine, on obtient par le refroidisse-une masse vitreuse, dure, transparente ; c'est l'acide *méta-horique*.

Il a pris naissance aux dépens de l'acide phosphorique, auquel la chaleur a enlevé une molécule d'eau.

$$PhO^4H^3 \quad - \quad H^2O \quad = \quad PhO^3H$$

Acide phosphorique. — Acide métaphosphorique.

On peut obtenir l'acide métaphosphorique directement, à l'aide du phosphate acide de calcium, dont la préparation a été indiquée plus haut (page 168). On ajoute à une solution concentrée de ce sel un léger excès d'acide sulfurique étendu d'eau : il se forme un précipité de sulfate de calcium qu'on sépare par le filtre. Mais comme ce sel n'est pas entièrement insoluble dans l'eau, il convient de concentrer la solution et d'y ajouter de l'alcool, qui détermine la précipitation complète du sulfate de calcium. On filtre de nouveau ; on chasse l'alcool par l'évaporation et on chauffe le résidu à une température voisine du rouge pour chasser l'excès d'acide sulfurique.

Par le refroidissement, on obtient une masse vitreuse qui constitue l'acide métaphosphorique.

Expériences. Je dissous l'acide métaphosphorique dans l'eau froide et je verse la liqueur acide dans une solution d'azotate d'argent; il se forme immédiatement un précipité blanc de métaphosphate d'argent.

$$PhO^3H \quad + \quad AzO^3Ag \quad = \quad PhO^3Ag \quad + \quad AzO^3H$$

Acide métaphosphorique. — Azotate d'argent. — Métaphosphate d'argent. — Acide azotique.

En versant quelques gouttes de la solution acide dans du blanc d'œuf délayé dans l'eau, je vois se former un abondant précipité blanc. Nous savons que l'acide phosphorique ordinaire ne trouble pas la solution de blanc d'œuf.

Ajoutons que le même acide métaphosphorique prend naissance lorsqu'on jette l'anhydride phosphorique dans une grande quantité d'eau froide, ou lorsqu'on le laisse tomber en déliquescence dans un air humide (page 181). Dans ces circonstances, il ne prend qu'une seule molécule d'eau.

$$Ph^2O^5 \quad + \quad H^2O \quad = \quad 2PhO^3H$$

Anhydride phosphorique. — Acide métaphosphorique.

Les expériences qui viennent d'être décrites établissent l'existence de trois acides phosphoriques hydratés qui se distinguent et par

ur composition et par leurs propriétés. A ces trois acides corres-
ondent trois sels d'argent, et l'on voit que ceux-ci ne diffèrent des
ides que parce qu'ils renferment de l'argent substitué à l'hydro-
ne, substitution qui se fait atome par atome.

ACIDES.		SELS D'ARGENT.	
PhO^4H^3	Acide phosphorique (orthophosphorique).	PhO^4Ag^3	phosphate triargentique (orthophosphate).
$Ph^2O^7H^4$	» pyrophosphorique.	$Ph^2O^7Ag^4$	pyrophosphate argentique.
PhO^3H	» métaphosphorique.	PhO^3Ag	métaphosphate argentique.

Ajoutons qu'indépendamment des acides et des sels dont on vient indiquer la nomenclature et la composition, on en a décrit d'autres. rmi ces derniers, les plus intéressants se rattachent aux métaphos-ates, dont ils constituent des modifications polymériques. Cela ut dire que deux, trois, quatre, six molécules d'acide métaphospho-ue peuvent se condenser en une seule pour former des acides de s en plus compliqués.

Nous devons nous borner à signaler, d'une manière générale, xistence de ces acides.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

Lorsqu'on chauffe du phosphore ordinaire avec du soufre à l'état :, ou qu'on fond un mélange des deux corps sous l'eau, ils se mbinent, et cette combinaison donne lieu à une vive combustion quelquefois à des explosions dangereuses. L'action est moins lente avec le phosphore amorphe. Suivant les proportions des rps mis en présence, on peut obtenir plusieurs combinaisons de osphore et de soufre, parmi lesquelles le trisulfure Ph^2S^3 et le pen-sulfure Ph^2S^5 correspondent aux anhydrides phosphoreux et phos-orique. Le pentasulfure peut être obtenu en cristaux d'un jaune le.

ARSENIC

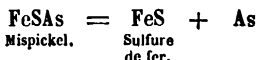
As = 75

Densité de vapeur rapportée à l'air. 10,37
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène.. 150

Découvert par A. Schrœder, en 1694.

État naturel et extraction. — On trouve abondamment d nature *un minéral qui renferme* du fer, du soufre et de l'ars

et qu'on désigne sous le nom de ***mispickel;*** c'est un sulfoarséniure de fer. Lorsqu'on le chauffe fortement, il dégage de l'arsenic et laisse un résidu de sulfure de fer.



$$\underset{\text{Mispickel.}}{FeSAs} = \underset{\text{Sulfure de fer.}}{FeS} + As$$

L'opération s'exécute en grand dans des cylindres de terre placés horizontalement dans un fourneau. L'arsenic vient se sublimer dans des tubes en tôle que l'on engage dans l'extrémité ouverte des cylindres qui dépassent le fourneau. On facilite le départ de l'arsenic en ajoutant une certaine quantité de fer métallique ou de fonte.

On purifie l'arsenic du commerce en le distillant avec du charbon, dans une cornue de grès.

Propriétés. — Récemment sublimé, l'arsenic se présente sous forme d'une masse cristalline, d'un gris d'acier, doué de l'éclat métallique. La forme des cristaux est celle d'un rhomboèdre aigu. Leur densité est égale à 5,7 environ.

L'arsenic se volatilise au-dessous du rouge sombre sans fondre. Sa vapeur est incolore. Lorsqu'il est chauffé sous une forte pression, il fond en un liquide transparent. Exposé à l'air, il perd son éclat et se colore en gris noir; sa surface se recouvre, dans ce cas, d'une mince pellicule, formée par une substance pulvérulente, d'un brun noir, que quelques chimistes envisagent comme un sous-oxyde.



Fig. 72.

L'arsenic s'oxyde lorsqu'on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène.

Expériences. 1. J'en projette une petite quantité sur un charbon ardent et je vois des vapeurs blanches s'élever dans l'air; je perçois en même temps une odeur alliacée qui est caractéristique.

2. Je chauffe fortement un fragment d'arsenic déposé dans la

branche horizontale d'une cloche courbe qui renferme de l'oxygène (*fig.* 72) ; l'arsenic s'enflamme, répand une lumière bleuâtre et des vapeurs blanches d'acide arsénieux.

Lorsqu'on le conserve à l'air, sous une couche d'eau, dans laquelle il est insoluble, il s'oxyde lentement, de manière à former une petite quantité d'acide arsénieux qui se dissout dans l'eau. Cette propriété explique l'emploi de la poudre d'arsenic pour tuer les mouches.

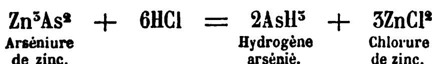
Expérience. Voici un flacon rempli de chlore sec ; j'y laisse tomber de l'arsenic en poudre et je vois chaque parcelle de ce corps simple briller d'une vive lumière. Le feu qui éclate témoigne de l'énergie de la combinaison. L'arsenic, s'unissant avec le chlore, se convertit en un trichlorure $AsCl^3$. Il se combine directement au brome, à l'iode, au soufre.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.


AsH^3

Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.)..... 39
Poids moléculaire (poids de 2 vol.)............. 78

Préparation. — On fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'arséniure de zinc.


$$\underset{\text{Arséniure de zinc.}}{Zn^3As^2} + 6HCl = \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2AsH^3} + \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{3ZnCl^2}$$

C'est un gaz qu'il faut manier avec une prudence extrême, car il est très-délétère. Gehlen mourut pour en avoir respiré quelques bulles.

Propriétés. — L'hydrogène arsénié est incolore ; son odeur est pénétrante, alliacée. Il se décompose au rouge en arsenic et en hydrogène. Il brûle à l'air, au contact d'une bougie allumée, avec une flamme bleuâtre et en donnant des fumées d'acide arsénieux. En même temps, les parois de l'éprouvette, où l'air ne pénètre que difficilement, se couvrent d'une couche noire d'arsenic : c'est l'effet d'une combustion incomplète. Mêlé avec une fois et demie son volume d'oxygène, l'hydrogène arsénié s'enflamme et détone à l'approche d'un corps incandescent : il se forme de l'eau et de l'anhydride arsénieux.


$$2AsH^3 + O^6 = As^2O^3 + 3H^2O$$

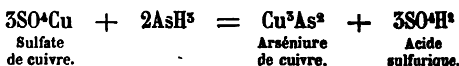
Le chlore décompose l'hydrogène arsénié avec dégagement de

lumière et formation d'acide chlorhydrique. En présence d'un excès de chlore, il se forme du chlorure d'arsenic; si l'expérience se fait au contact de l'eau, c'est l'anhydride arsénieux qui prend naissance.



$$2AsH^3 + 6Cl^2 + 3H^2O = As^2O^3 + 12HCl$$

L'eau ne dissout qu'un cinquième de son volume d'hydrogène arsénié. Lorsqu'on agite ce gaz avec une solution de sulfate de cuivre, il disparait entièrement dans le cas où il est pur, et laisse un résidu d'hydrogène dans le cas où il contient ce gaz à l'état de mélange. (Dumas.)



$$\underset{\text{Sulfate de cuivre.}}{3SO^4Cu} + 2AsH^3 = \underset{\text{Arséniure de cuivre.}}{Cu^3As^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{3SO^4H^2}$$

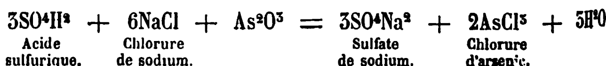
CHLORURE D'ARSENIC.



$AsCl^3$

Préparation. — 1° On fait arriver un courant de chlore sec sur de l'arsenic en poudre placé dans une cornue dont le col est mis en communication avec un récipient refroidi. Le chlorure formé s'y condense, sous forme d'un liquide jaune, chargé d'un excès de chlore, dont on le débarrasse par distillation sur de la poudre d'arsenic. (Dumas.)

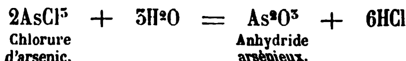
2° On chauffe doucement dans une cornue tubulée un mélange de 40 grammes d'acide arsénieux et de 400 grammes d'acide sulfurique, et on y introduit peu à peu des fragments de chlorure de sodium fondu : il distille du chlorure d'arsenic qui se condense dans le récipient.



$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{3SO^4H^2} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{6NaCl} + As^2O^3 = \underset{\text{Sulfate de sodium.}}{3SO^4Na^2} + \underset{\text{Chlorure d'arsenic.}}{2AsCl^3} + 3H^2O$$

Propriétés. — Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, oléagineux, très-dense. Il bout à 134°. Sa densité à 0° est égale à 2,05. Il répand à l'air des fumées blanches. Il est très-vénéneux.

Au contact d'un excès d'eau, il se décompose instantanément en acide chlorhydrique et en anhydride arsénieux peu soluble, qui se précipite.



$$\underset{\text{Chlorure d'arsenic.}}{2AsCl^3} + 3H^2O = \underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2O^3} + 6HCl$$

ACIDE ARSÉNIEUX ANHYDRIDE OU ANHYDRIDE ARSÉNIEUX.


As^2O^3

Préparation. — Ce corps dangereux s'obtient, dans les arts, par le grillage des minerais arsénifères, principalement du mispickel (p. 186). On nomme grillage une opération qui consiste à chauffer les minerais au contact de l'air, et qui a pour effet de fixer de l'oxygène sur leurs éléments oxydables. Dans le cas qui nous occupe, il se forme, entre autres produits, de l'acide arsénieux anhydre, qui se volatilise et vient se condenser soit dans de grandes cheminées horizontales, soit dans un vaste bâtiment renfermant de nombreux compartiments communiquant les uns avec les autres. On le recueille sous forme pulvérulente et on le sublime dans des chaudières de fonte surmontées de cylindres de tôle, où il se condense.

Propriétés. — Récemment sublimé, il se présente sous forme d'une masse vitreuse; mais bientôt il perd sa transparence et devient d'un blanc laiteux. Il prend l'aspect de la porcelaine. Lorsqu'on casse un tel fragment, on trouve ordinairement au centre une partie encore transparente et vitreuse.

L'anhydride arsénieux peut donc revêtir deux formes différentes : *vitreux*, il est amorphe . *porcelainé*, il est cristallin. Ce dernier se forme lentement par suite d'un travail moléculaire qui s'accomplit dans le sein de la masse vitreuse amorphe.

L'acide arsénieux anhydre cristallise en octaèdres réguliers ou en tétraèdres ; quelquefois, mais plus rarement, en prismes rhomboïdaux droits. Il est dimorphe.

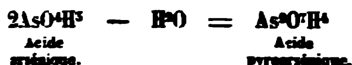
Il se dissout lentement dans l'eau froide ; il y est peu soluble, et l'on constate à cet égard de curieuses différences entre l'acide opaque et l'acide vitreux. Celui-ci est trois fois plus soluble que l'autre ; tandis que 1 partie d'acide vitreux se dissout dans 25 parties d'eau à 13°, 1 partie d'acide opaque exige, pour se dissoudre, 80 parties d'eau à la même température.

La solution aqueuse d'anhydride arsénieux rougit faiblement le tournesol. Elle est presque sans saveur. On pourrait admettre qu'elle renferme de l'acide arsénieux normal AsO^3H^3, correspondant à l'acide phosphoreux normal PhO^3H^3 ; mais cet hydrate ne se sépare jamais de la solution. Par l'évaporation, elle laisse déposer l'anhydride As^2O^3


$$2AsO^3H^3 = As^2O^3 + 3H^2O$$

cristaux sont très-déliquescents et se dissolvent dans l'eau avec production de froid. Ils fondent à 100° en perdant leur eau de cristallisation. Il reste une masse formée par des aiguilles fines et qui constitue l'acide arsénique normal AsO^4H^3.

Chauffé pendant quelque temps de 140 à 180°, cet acide perd de l'eau et se convertit en acide *pyroarsénique* $As^2O^7H^4$.



$$2AsO^4H^3 - H^2O = As^2O^7H^4$$

Acide arsénique. — Acide pyroarsénique.

Entre 200 et 206°, une nouvelle quantité d'eau se dégage et il reste, après le refroidissement, une masse pâteuse, nacrée, qui est l'acide *métarsénique* AsO^3H.

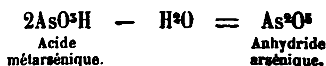


$$AsO^4H^3 - H^2O = AsO^3H$$

Acide arsénique. — Acide métarsénique.

On le voit, par leur mode de formation et leur constitution, les acides arsénique, pyroarsénique et métarsénique sont complétement analogues aux acides correspondants du phosphore (page 185).

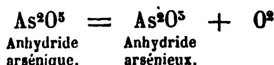
Lorsqu'on chauffe l'acide métarsénique au rouge obscur, il perd tout son hydrogène à l'état d'eau, et se convertit en anhydride arsénique As^2O^5.



$$2AsO^3H - H^2O = As^2O^5$$

Acide métarsénique. — Anhydride arsénique.

A cette température, cet anhydride fond. Au rouge vif, il se décompose en acide arsénieux anhydre et en oxygène.



$$As^2O^5 = As^2O^3 + O^2$$

Anhydride arsénique. — Anhydride arsénieux.

Exposé à l'air, il en attire l'humidité, mais très-lentement. Lorsqu'on le traite par l'eau, il exige un certain temps pour s'y dissoudre.

L'acide arsénique ordinaire, qu'on pourrait nommer orthoarsénique, est très-soluble dans l'eau. Sa solution rougit fortement le tournesol et possède une saveur très-acide. Elle est réduite par l'hydrogène naissant comme celle de l'acide arsénieux. Neutralisée par l'ammoniaque, elle forme, dans la solution de sulfate de cuivre un précipité blanc bleuâtre ; dans la solution d'azotate d'argent, un pré-

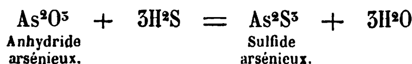
ouge brique. L'hydrogène sulfuré ne la précipite pas immé-
nt.
lution d'acide sulfureux réduit l'acide arsénique à l'état d'a-
énieux. L'hydrogène sulfuré, ajouté à la liqueur, donne alors
atement un précipité jaune de sulfure d'arsenic As^2S^3.

COMPOSÉS SULFURÉS DE L'ARSENIC.

ı connaît trois, savoir :

Le réalgar ou bisulfure d'arsenic.	As^2S^2
L'orpiment ou trisulfure.	As^2S^3
Le pentasulfure.	As^2S^5

gar As^2S^2. — Ce corps se rencontre dans la nature à l'état
taux rouges transparents, qui appartiennent au type du
rhomboïdal oblique (clinorhombique).
btient sous forme d'une masse rouge, à cassure conchoïde,
ınt 75 parties d'arsenic avec 32 parties de soufre. Il est fu-
peut cristalliser lorsqu'on le laisse refroidir lentement. For-
chauffé en vase clos, il entre en ébullition et distille sans
ın. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle en formant de l'an-
arsénieux et du gaz sulfureux.
ulfures alcalins et le sulfure d'ammonium dissolvent le
en laissant un dépôt brun, qu'on a considéré comme un
lfure d'arsenic. La potasse dissout de même le réalgar à la
ıture de l'ébullition ; il se forme de l'arsénite de potassium
ılfoarsénite, c'est-à-dire une combinaison soluble de trisul-
rsenic et de sulfure de potassium, en même temps qu'il
ıe poudre brune.
ılfure d'arsenic ou orpiment As^2S^3. — Lorsqu'on verse
lrogène sulfuré dans une solution d'acide arsénieux, la li-
e colore en jaune sans se troubler, mais il suffit d'y laisser
une goutte d'acide chlorhydrique pour qu'un précipité jaune
)conneux s'y forme sur-le-champ.



$$As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 3H^2O$$

Anhydride arsénieux. — Sulfide arsénieux.

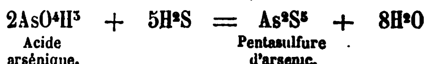
)it que ce trisulfure d'arsenic répond, par sa composition, à
ride arsénieux : il présente la même composition que l'orpi-
u'on rencontre *dans la nature*.

On l'obtient aussi en fondant ensemble de l'arsenic et du soufre dans des proportions convenables, ou même de l'anhydride arsénieux et du soufre : dans ce dernier cas, il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du trisulfure d'arsenic qu'on sublime.

Ainsi obtenu, l'orpiment se présente sous forme de masses cristallines d'une couleur jaune, tirant un peu sur l'orange et d'un aspect nacré. Sa densité est égale à 3,459. Il est fusible et volatil.

Le trisulfure d'arsenic, obtenu par précipitation, est insoluble dans l'eau froide et se dissout légèrement dans l'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'ammoniaque. Les sulfures alcalins et le sulfure d'ammonium le dissolvent aisément avec formation de sulfo-arsénites, combinaisons des deux sulfures dans lesquelles le sulfure alcalin joue le rôle de base et le trisulfure d'arsenic le rôle d'acide. L'orpiment se dissout aussi dans les alcalis avec formation d'un arsénite et d'un sulfoarsénite.

Pentasulfure d'arsenic As^2S^5. — En faisant réagir pendant très-longtemps l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide arsénique, on obtient un précipité jaune pâle qui est un pentasulfure d'arsenic.



$$2AsO^4H^3 + 5H^2S = As^2S^5 + 8H^2O$$

Acide arsénique. — Pentasulfure d'arsenic.

Il correspond à l'anhydride arsénique.



$$As^2O^5 \qquad As^2S^5$$

Anhydride arsénique. — Pentasulfide arsénique.

Les sulfures alcalins le dissolvent avec formation de sulfoarséniates. Parmi ces derniers, il en existe un qui a pour composition AsS^4K^3 et qui répond à l'arséniate AsO^4K^3. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$As^2S^5 + 3K^2S = 2(AsS^4K^3)$$

ANTIMOINE

$Sb = 122$

Voici un corps qu'on a coutume de ranger parmi les métaux. Il en possède, en effet, l'éclat, la conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité ; mais ces propriétés physiques ne sauraient pré-

dans l'œuvre de la classification chimique, contre les analo-
s plus évidentes. Par ses affinités, par la nature et la consti-
de ses composés, l'antimoine prend place à côté de l'arsenic,
rattache lui-même au phosphore et à l'azote.

traction de l'antimoine. — Le minerai d'antimoine, qui
sulfure, était connu des anciens. On en retire le métal par
océdé très-simple. On sépare préalablement le sulfure de sa
e, par voie de fusion ; on le grille ensuite, c'est-à-dire qu'on
uffe au contact de l'air. Le soufre se dégage en grande partie
t de gaz sulfureux, et l'antimoine se convertit en oxyde ren-
nt encore du sulfure non décomposé. On pulvérise le tout et
èle la poudre avec du poussier de charbon imprégné de soude.
élange étant calciné dans des creusets, l'oxyde d'antimoine est
t par le charbon, ainsi qu'une portion du sulfure. En effet,
action combinée de l'oxyde de sodium et du charbon, sur ce
re, il se forme de l'antimoine et du sulfure de sodium, lequel,
vant une autre portion du sulfure d'antimoine, forme un flux
urnage l'antimoine fondu; celui-ci se prend, par le refroi-
ment, en un *culot* ou *régule* facile à séparer de la scorie.

autre procédé d'extraction de l'antimoine consiste à fondre le
re avec du fer. Il se forme du sulfure de fer et de l'antimoine,
e rassemble au fond des creusets en raison de sa densité plus
le.

ur obtenir, dans les laboratoires, de l'antimoine parfaitement
il convient de réduire l'oxyde d'antimoine pur ou l'acide anti-
que par le charbon.

opriétés. — L'antimoine se présente sous forme d'un métal
, brillant, à reflets légèrement bleuâtres; il est cassant, et sa
re est lamelleuse. Sa densité est égale à 6,715. Il fond vers 450°.
vaporise sensiblement à la chaleur blanche.

antimoine peut cristalliser. En laissant refroidir lentement de
des masses de ce métal et en décantant la partie demeurée
de, on l'obtient quelquefois sous forme de petits rhomboèdres
s.

auffé au contact de l'air, l'antimoine attire l'oxygène et se con-
it en oxyde Sb^2O^3.

xpérience. — J'introduis un globule d'antimoine dans une pe-
cavité creusée dans un morceau de charbon, et je dirige sur le
al le dard d'un *chalumeau. Il rougit* et répand des vapeurs blan-

ches, si je projette le globule incandescent sur le sol, il se divise en une multitude de globules plus petits, qui rebondissent dans l'air comme autant d'étincelles, dont chacune laisse derrière elle une traînée de fumée.

Nous savons d'ailleurs que l'antimoine en poudre, projeté dans une atmosphère de chlore sec, s'unit à ce corps en produisant un brillant phénomène de combustion (p. 114).

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ.

Il existe un hydrogène antimonié qu'on n'a pas encore obtenu à l'état de pureté, mais qui est, selon toute apparence, le corps SbH^3. Comme son analogue, l'hydrogène arsénié, il se décompose par la chaleur; comme lui, il peut prendre naissance dans l'appareil de Marsh (p. 190), par l'action de l'hydrogène naissant sur une solution antimonique. Comme lui, il donne, à l'aide de cet appareil, des taches et des anneaux qu'il importe de ne pas confondre avec ceux formés par l'arsenic. On les distingue aux caractères suivants :

Les anneaux d'antimoine ne se déplacent point lorsqu'on les chauffe dans un courant d'hydrogène : les anneaux d'arsenic se volatilisent.

Les taches et les anneaux d'antimoine ne se dissolvent point dans le chlorure de soude (liqueur de Labarraque), qui dissout instantanément les taches et les anneaux d'arsenic.

Les taches antimoniales se dissolvent facilement dans une goutte d'acide azotique. La liqueur laisse après l'évaporation un résidu blanc, qui ne se colore point lorsqu'on y dépose une goutte d'azotate d'argent. Dans les mêmes circonstances les taches arsenicales donnent un résidu blanc, qui, étant humecté avec une goutte d'azotate d'argent, se colore en rouge brique, par suite de la formation d'un arséniate d'argent.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE.

On en connaît deux, savoir :

Un trichlorure.	$SbCl^3$
Un pentachlorure.	$SbCl^5$

Trichlorure d'antimoine $SbCl^3$. — Ce composé, anciennement connu sous le nom de *beurre d'antimoine*, se forme par l'action de

e chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine (p. 90). On le pré- ;énéralement, dans les laboratoires, à l'aide du résidu de la ration de l'hydrogène sulfuré, liquide acide qu'on distille dans ornue de verre munie d'un récipient. On change celui-ci dès chlorure d'antimoine, qui passe à la distillation, commence rendre en une masse cristalline dans le col du récipient.

chlorure est solide, transparent, incolore. Il fond 73°,2 et à 230°. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, rmant une solution incolore ; mais lorsqu'on ajoute de l'eau e liqueur, il se forme un abondant précipité blanc, connu s longtemps sous le nom de *poudre d'Algaroth*. C'est un oxy- ıre dont la composition ne paraît pas constante. Il en existe ii renferme SbOCl, et qu'on peut envisager comme du chlorure imoine, dont 2 atomes de chlore ont été remplacés par 1 atome gène.

$SbCl^3$	$SbO.Cl$
Chlorure d'antimoine.	Oxychlorure d'antimoine. (Chlorure d'antimonyle.)

rend naissance par double décomposition, en vertu de la réac- suivante :



$$SbCl^3 + H^2O = 2HCl + SbOCl$$

Chlorure d'antimoine. — Oxychlorure d'antimoine.

rchlorure d'antimoine $SbCl^5$. — Il se forme par l'action excès de chlore sur l'antimoine ou sur le trichlorure. C'est un le jaune, qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il est il, mais on ne peut le distiller sans lui faire éprouver une dé- osition partielle, en chlore et en trichlorure. Exposé à l'air, il tire l'humidité et se convertit en une masse cristalline, qui est erchlorure hydraté. Lorsqu'on y ajoute une grande quantité ı, il se décompose avec dégagement de chaleur, en formant de le pyroantimonique et de l'acide chlorhydrique.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE.

ı en connaît deux, qui correspondent aux anhydrides du phos- e et de l'arsenic, savoir :

L'oxyde d'antimoine. . . . . . Sb^2O^3
L'anhydride antimonique. . . Sb^2O^5

L'acide antimonique normal SbO^4H^3, correspondant aux acides phosphorique et arsénique, n'est point connu à l'état de liberté, mais on connaît sous le nom impropre d'acide antimonieux anhydre (anhydride antimonieux) un dérivé de cet acide ; ce corps représente l'antimoniate d'antimoine Sb^2O^4. On peut l'envisager comme dérivant de l'acide antimonique par la substitution d'un atome d'antimoine à 3 atomes d'hydrogène :

SbO^4H^3 acide antimonique.
$SbO^4\overset{'''}{Sb}$ antimoniate d'antimoine (acide antimonieux anhydre).

Il existe un acide pyroantimonique et un acide métantimonique, qui sont analogues aux acides correspondants du phosphore :

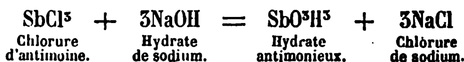
$Sb^2O^7H^4$ acide pyroantimonique.
SbO^3H acide métantimonique.

OXYDE D'ANTIMOINE.

Sb^2O^3

On l'obtient en oxydant le métal à l'air. L'opération peut se faire dans deux creusets que l'on superpose, et dont le supérieur est percé d'une ouverture qui donne accès à l'air. On les chauffe au rouge dans un fourneau ; après le refroidissement, on trouve le métal converti partiellement en aiguilles brillantes que les anciens nommaient *fleurs argentines d'antimoine*. Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits (orthorhombiques) auxquels sont mélangés quelques octaèdres réguliers. L'oxyde d'antimoine cristallise sous ces deux formes : il est dimorphe, et présente le même genre de dimorphisme que l'anhydride arsénieux (p. 189). On exprime cela en disant que ces deux corps sont *isodimorphes*.

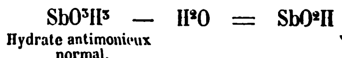
Lorsqu'on verse une solution de soude caustique, ou mieux de carbonate de sodium, dans une solution de chlorure d'antimoine, il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme un précipité blanc, qui est l'hydrate antimonique.



$$SbCl^3 + 3NaOH = SbO^3H^3 + 3NaCl$$

Chlorure d'antimoine. — Hydrate de sodium. — Hydrate antimonieux. — Chlorure de sodium.

Cet hydrate perd facilement une molécule d'eau pour se convertir en un autre hydrate SbO^2H, plus voisin de l'oxyde.



$$SbO^3H^3 - H^2O = SbO^2H$$

Hydrate antimonieux normal.

ANTIMONIATE D'ANTIMOINE.

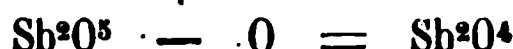


Sb^2O^4

forme lorsqu'on chauffe longtemps à l'air l'oxyde d'anti- qui absorbe de l'oxygène, ou, lorsqu'on soumet à une forte ıtion l'acide antimonique anhydre, qui perd de l'oxygène.



$$Sb^2O^3 + O = Sb^2O^4$$

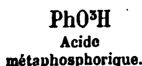


$$Sb^2O^5 - O = Sb^2O^4$$

t une poudre blanche infusible, indécomposable par la cha- nsoluble dans l'eau.

ANHYDRIDE ET ACIDES ANTIMONIQUES.

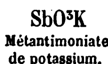
squ'on chauffe de l'antimoine en poudre avec de l'acide azo- concentré, on obtient une poudre blanche qui est l'acide mét- onique (antimonique de M. Fremy). Il renferme 1 atome rogène capable d'être remplacé par une quantité équivalente ˈtal et correspond, par conséquent, à l'acide métaphospho-



PhO^3H
Acide métaphosphorique.

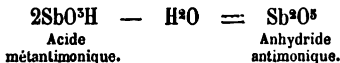


SbO^3H
Acide métantimonique.



SbO^3K
Métantimoniate de potassium.

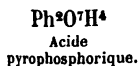
squ'on le chauffe au rouge obscur, il perd de l'eau et se con- en anhydride antimonique.



$$2SbO^3H - H^2O = Sb^2O^5$$

Acide métantimonique. — Anhydride antimonique.

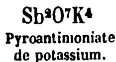
périence. Je verse du perchlorure d'antimoine dans un excès ı : il se forme un précipité blanc, qui est l'acide pyroantimo- e (métantimonique de M. Fremy). Il est, en effet, l'analogue acide pyrophosphorique et renferme, comme lui, 4 atomes d'hy- ;ène.



$Ph^2O^7H^4$
Acide pyrophosphorique.



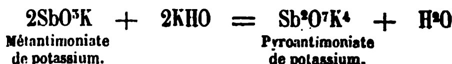
$Sb^2O^7H^4$
Acide pyroantimonique.



$Sb^2O^7K^4$
Pyroantimoniate de potassium.

n obtient, d'après *M. Fremy, un* pyroantimoniate de potassium

en chauffant l'acide métantimonique ou le métantimoniate de potassium avec de la potasse, au creuset d'argent.



$$2SbO^3K + 2KHO = Sb^2O^7K^4 + H^2O$$

Métantimoniate de potassium. — Pyroantimoniate de potassium.

Le métantimoniate peut être extrait, à l'aide de l'eau qui le dissout, de la masse blanche que les anciens connaissaient sous le nom d'*antimoine diaphorétique*, et qu'on obtient en faisant déflagrer, dans un creuset rougi au feu, un mélange de 2 parties de nitre (azotate de potassium) et de 1 partie d'antimoine en poudre. L'eau froide enlève d'abord à cette masse de l'azotite de potassium, puis du métantimoniate. La solution de ce sel donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité blanc d'acide métantimonique.

SULFURES D'ANTIMOINE.

On en connaît deux, savoir :

Le sulfure antimonieux ou sulfure d'antimoine. . . . . . . Sb^2S^3
Le sulfure antimonique ou persulfure d'antimoine. . . . . Sb^2S^5

Sulfure antimonieux Sb^2S^3. — Il se présente à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

Cristallisé, il existe dans la nature et forme le minéral connu sous le nom de *stibine*. On l'extrait de sa gangue par voie de fusion, et on l'obtient ainsi en masses grises formées par des aiguilles brillantes, douées de l'éclat métallique.

Amorphe, il constitue le précipité orangé que l'hydrogène sulfuré produit dans la solution du chlorure d'antimoine. Ce précipité n'est point soluble dans l'ammoniaque, mais il se dissout dans le sulfure d'ammonium et dans les sulfures alcalins.

Le sulfure d'antimoine est réduit par l'hydrogène à une température élevée : il se forme de l'hydrogène sulfuré ; il reste de l'antimoine.

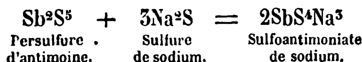
Chauffé à l'air, le sulfure d'antimoine s'oxyde avec formation de gaz sulfureux et d'oxyde d'antimoine. Le résidu, incomplétement grillé, fond au rouge et se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse brune qu'on désigne sous le nom de *verre d'antimoine*. — C'est un oxysulfure impur, qui paraît renfermer le composé $Sb^2S^2O = \left.\begin{matrix} SbS \\ SbS \end{matrix}\right\} O$.

ésigne sous le nom de *kermès* un sulfure d'antimoine amor-
loré en brun, et qui renferme à l'état de mélange une quan-
iable d'antimonite sodique, ainsi que des traces de sulfure
um. On l'obtient en faisant bouillir du sulfure d'antimoine,
it pulvérisé (1 partie), avec une solution de carbonate de
(22,5 parties de cristaux de soude dissous dans 250 parties
On filtre la liqueur bouillante et on la laisse refroidir à l'a-
la lumière. Du jour au lendemain, elle laisse déposer de
locons d'un brun velouté, qui constituent le kermès.

cette opération, le carbonate de sodium se comporte comme
'oxyde de sodium, l'acide carbonique ne prenant aucune
a réaction. L'oxyde de sodium donne par double décomposi-
vec une portion de sulfure d'antimoine du sulfure de so-
t de l'oxyde d'antimoine. Le sulfure de sodium ainsi formé
du sulfure d'antimoine, mais il en dissout plus à chaud
oid, de telle sorte qu'une partie du sulfure d'antimoine
ose par le refroidissement, retenant une trace du sul-
calin. L'oxyde d'antimoine qui a pris naissance en même
se dissout, de son côté, dans la liqueur alcaline, et une por-
l'antimonite ainsi formé se dépose, par le refroidissement,
ts cristaux qu'on trouve mêlés au kermès.

eaux mères d'où le kermès s'est déposé donnent, par l'acide
ydrique, un précipité jaune qu'on nomme *soufre doré d'anti-*
C'est du persulfure d'antimoine impur.

fure antimonique (persulfure d'antimoine) Sb^2S^5. —
l'on met en digestion du sulfure d'antimoine Sb^2S^3, fine-
pulvérisé, du soufre et de la soude caustique (ou un mélange
bonate de sodium et de chaux), le sulfure d'antimoine se
t peu à peu dans la liqueur, en fixant du soufre et en se
nant avec le sulfure de sodium formé. Le produit de la réac-
st un sulfoantimoniate de sodium, qui se dépose en beaux
ux du sein de la liqueur concentrée.



$$Sb^2S^5 + 3Na^2S = 2SbS^4Na^3$$

Persulfure d'antimoine. — Sulfure de sodium. — Sulfoantimoniate de sodium.

sulfoantimoniate, qui est connu sous le nom de *sel de Schlippe*,
rme 9 molécules d'eau de cristallisation. Il correspond au
séniate AsS^4K^3 que nous avons mentionné plus haut (p. 194),
phosphate trisodique PO^4Na^3.

Il est soluble dans l'eau, et sa solution donne avec l'acide chlor-hydrique un dégagement d'hydrogène sulfuré et un précipité d persulfure d'antimoine.



$$2SbS^4Na^3 + 6HCl = 6NaCl + Sb^2S^5 + 3H^2S$$

Généralités sur les corps simples appartenant à la fa mille de l'azote. — L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoin que nous venons d'étudier et auxquels nous pourrions ajouter bismuth, forment un groupe de corps simples unis par la pl étroite analogie. Celle-ci se manifeste par la composition atomiq de leurs composés. Pour nous en convaincre, il nous suffira de co sidérer ici ces composés disposés en séries et groupés en tablea

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS.

AzH^3 Ammoniaque.	PhH^3 Hydrogène phosphoré.	AsH^3 Hydrogène arsénié.	SbH^3 Hydrogène antimonié.

COMPOSÉS CHLORÉS.

$AzCl^3$ Trichlorure d'azote.	$PhCl^3$ Trichlorure de phosphore.	$AsCl^3$ Trichlorure d'arsenic.	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine.
—	$PhCl^5$ Pentachlorure de phosphore.	—	$SbCl^5$ Pentachlorure d'antimoine.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

Az^2O^3 Anhydride azoteux.	Ph^2O^3 Anhydride phosphoreux.	As^2O^3 Anhydride arsénieux.	Sb^2O^3 Oxyde d'antimoine.
Az^2O^5 Anhydride azotique.	Ph^2O^5 Anhydride phosphorique.	As^2O^5 Anhydride arsénique.	Sb^2O^5 Anhydride antimonique.

—	PhO^3H^3 Acide phosphoreux.	AsO^3H^3 Acide arsénieux.	SbO^3H^3 Hydrate antimonieux normal.
AzO^2H Acide azoteux.	—	—	SbO^2H Hydrate d'antimonyle.
—	PhO^4H^3 Acide orthophosphorique.	AsO^4H^3 Acide orthoarsénique.	—

	$Ph^2O^7H^4$ Acide pyrophosphorique.	$As^2O^7H^4$ Acide pyroarsénique.	$Sb^2O^7H^4$ Acide pyroantimonique.
AzO^3H Acide azotique.	PhO^3H Acide métaphosphorique.	AsO^3H Acide métarsénique.	SbO^3H Acide métantimonique.

l'analogie entre l'azote et le phosphore était complète, il de- exister un acide orthoazotique $AzO^4H^3 = AzO^3H + H^2O$ corres- int à l'acide phosphorique ordinaire ou orthophosphorique. connaît pas cet acide à l'état d'hydrate défini. Mais il existe ;otates qui en dérivent. Le sous-azotate de bismuth $AzO^4\overset{'''}{Bi}$ tre envisagé comme un sel de cet acide orthoazotique, sel dans le métal triatomique bismuth serait substitué aux 3 atomes ogène dans AzO^4H^3.

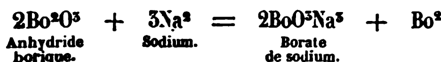
BORE

$Bo = 11$

Découvert par Gay-Lussac et Thenard en 1808.

ore est le radical de l'acide borique. Il existe à l'état amor- à l'état cristallin.

paration. 1° *Bore amorphe.* — On décompose au rouge dride borique par le sodium, et l'on reprend la masse refroi- r l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. On dissout ainsi le de sodium qui s'est formé et on obtient, comme résidu, une e foncée qui est le bore amorphe.



$$2Bo^2O^3 + 3Na^2 = 2BoO^3Na^3 + Bo^2$$

Anhydride borique. — Sodium. — Borate de sodium.

Bore cristallisé. — On fond l'anhydride borique avec de inium : une partie de ce métal, réduisant l'anhydride bo- s'oxyde, une autre partie dissout le bore mis en liberté et donne sous forme de cristaux lorsqu'il se solidifie par le re- ssement. (H. Sainte-Claire Deville.)



$$Al^2 + Bo^2O^3 = Al^2O^3 + Bo^2$$

opriétés du bore. — *Amorphe,* il forme une poudre d'un foncé ou d'un brun tirant sur le vert. Il est infusible. Chauffé °, à l'air, il brûle en se convertissant en anhydride borique. l'oxygène, cette combustion est très-vive. Le bore amorphe de pour l'azote une affinité singulière. Au rouge, il absorbe

ce gaz en formant de l'azoture de bore BoAz. Chauffé au rouge obscur dans une atmosphère de bioxyde d'azote, il brûle et se convertit en un mélange d'anhydride borique et d'azoture de bore. (Wöhler et Deville.)

Cristallisé, le bore se présente en cristaux appartenant au système de l'octaèdre à base carrée. (Sella.) Dans cet état, il est presque aussi dur que le diamant; il raye le rubis. La couleur de ses cristaux varie du jaune au rouge grenat foncé; quelquefois ils paraissent noirs. Ils présentent une densité de 2,63.

Le bore cristallisé résiste énergiquement à l'oxydation, soit qu'on le chauffe dans l'oxygène, soit même qu'on le fonde avec du nitrate de potassium. Il agit, au rouge vif, sur le bisulfate de potassium, la soude ou le carbonate de sodium. Il brûle dans le chlore, au rouge.

CHLORURE DE BORE.



$BoCl^3$

Découvert par Berzelius.

Préparation. — Pour préparer ce corps, MM. Wöhler et Deville chauffent du bore amorphe parfaitement sec dans un courant de gaz chlore, et dirigent la vapeur de chlorure de bore formé dans un tube fortement refroidi à l'aide d'un mélange de glace et de sel.

Propriétés. — A l'état de pureté, le chlorure de bore est un liquide incolore mobile, fortement réfringent, bouillant à + 17°. Il répand des fumées blanches à l'air et est très-facilement décomposé par l'eau avec formation d'acide borique et d'acide chlorhydrique.



$$BoCl^3 + 3H^2O = 3HCl + Bo(OH)^3$$

FLUORURE DE BORE.

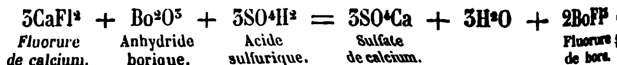


$BoFl^3$

Densité rapportée à l'air	2,31
Densité rapportée à l'hydrogène	34

Découvert par Gay-Lussac et Thenard en 1810.

Préparation. — On chauffe dans un ballon de verre un mélange intime d'une partie d'anhydride borique et de 2 parties de fluorure de calcium en poudre avec 12 parties d'acide sulfurique concentré. On recueille le gaz qui se dégage sur la cuve à mercure.



$$3CaFl^2 + Bo^2O^3 + 3SO^4H^2 = 3SO^4Ca + 3H^2O + 2BoFl^3$$

Fluorure de calcium. — Anhydride borique. — Acide sulfurique. — Sulfate de calcium. — Fluorure de bore.

Propriétés. — Le fluorure de bore est un gaz incolore, doué une odeur suffocante. Il répand à l'air des fumées très-abon-antes. Il est excessivement soluble dans l'eau, qui en absorbe en-ron 800 fois son volume. Telle est son affinité pour ce liquide, 'il charbonne le papier et les corps organiques analogues, aux-els il enlève les éléments de l'eau. Au reste, le fluorure de bore erce sur l'eau une action décomposante. Lorsqu'on refroidit à 0° solution aqueuse saturée à la température ordinaire, elle laisse poser des cristaux d'acide borique et il reste un liquide très-ide qu'on désigne sous le nom d'*acide hydrofluoborique* et dont la mposition est exprimée par la formule



$$BoFl^4H = BoFl^3,HFl$$

ACIDE BORIQUE.



$$BoO^3H^3$$

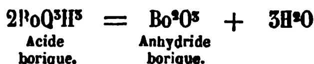
Découvert par Homberg en 1702.

État naturel et préparation. — On le trouve dans la nature l'état libre, dans les cratères de certains volcans. Il existe en dis-lution dans les *lagoni* de Monte-Rotondo, en Toscane. Ce sont de tits lacs boueux traversés par les émanations gazeuses que vo-issent les fissures d'un sol volcanique. Ces émanations (*suffioni*) traînent des traces sensibles d'acide borique, qui se dissolvent ns l'eau des *lagoni*. Évaporée, cette eau fournit l'acide borique. Dans les laboratoires, on prépare l'acide borique en décomposant le solution bouillante et concentrée de borax (biborate de sodium) ar l'acide sulfurique étendu. On ajoute ce dernier par petites por-ons, jusqu'à ce qu'un papier de tournesol soit fortement rougi; uis on laisse refroidir la liqueur : l'acide borique cristallise par le froidissement.

Propriétés. — A l'état de pureté, cet acide se présente en écail-s nacrées un peu grasses au toucher. Il exige, pour se dissoudre, parties d'eau à 18°. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau uillante. Cette solution est faiblement acide et colore le tournesol rouge vineux, à froid, et le curcuma en brun. L'acide borique dissout dans l'alcool. Enflammée, la solution alcoolique brûle ec une flamme verte.

Lorsqu'on chauffe l'acide borique dans un creuset de platine à le température voisine du rouge, il perd toute son eau, fond et se

prend, par le refroidissement, en un verre transparent : c'est l'anhydride borique.



$$2BoO^3H^3 = Bo^2O^3 + 3H^2O$$

Acide borique. Anhydride borique.

Ce corps dissout, à la température rouge, un grand nombre de substances solides, principalement des oxydes métalliques ; il donne alors, en se refroidissant, des masses vitreuses diversement colorées.

L'anhydride borique n'est point décomposé par le charbon à la température rouge. Mais si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange intime d'anhydride borique et de charbon chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, il se forme du chlorure de bore et de l'oxyde de carbone. (Dumas.)



$$Bo^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = 2BoCl^3 + 3CO$$

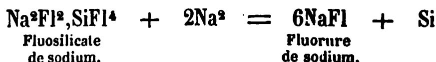
SILICIUM

Si = 28

Découvert par Berzelius en 1823.

Comme le bore, le silicium existe à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

Préparation. 1° *Silicium amorphe.* — On chauffe du fluosilicate de sodium bien sec avec la moitié de son poids de sodium métallique : il se forme du fluorure de sodium et le silicium est mis en liberté.



$$Na^2Fl^2,SiFl^4 + 2Na^2 = 6NaFl + Si$$

Fluosilicate de sodium. Fluorure de sodium.

Après le refroidissement, on épuise la masse par l'eau froide, puis par l'eau chaude : il reste une poudre brune.

2° *Silicium cristallisé.* — MM. Deville et Caron l'obtiennent en jetant dans un creuset rouge un mélange de 3 parties de fluorure double de potassium et de silicium (fluosilicate de potassium), 4 parties de zinc grenaillé et de 1 partie de sodium. Il se forme du fluorure de sodium, et le silicium, mis en liberté, se dissout dans le zinc. Par le refroidissement, il s'en sépare, et on l'isole en dissolvant le culot de zinc dans l'acide chlorhydrique : le silicium reste *sous forme* de lamelles ou d'aiguilles brillantes. Ces cristaux, d'

is d'acier foncé et doués de l'éclat métallique, sont formés par s chapelets d'octaèdres réguliers.

Propriétés du silicium. — A l'état *amorphe*, le silicium est une udre brune, insoluble dans l'eau, plus dense qu'elle, et qui tache tement les doigts. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il s'enflamme et lle avec un vif éclat en se convertissant en acide silicique an-dre SiO^2.

A l'état *cristallisé*, le silicium présente une densité de 2.49. On it le chauffer au rouge dans le gaz oxygène sans qu'il s'enflamme; is, lorsqu'on le calcine avec du carbonate de potassium, il le compose avec une vive émission de lumière, en formant du cate de potassium et en mettant du carbone en liberté. Le sili-m cristallisé résiste à l'action oxydante du nitrate et du chlo-e de potassium, mais il se dissout lentement dans une solution uillante de potasse, en dégageant de l'hydrogène : il se forme silicate de potassium. Chauffé au rouge obscur dans un courant chlore, il brûle et se convertit en chlorure de silicium $SiCl^4$.

HYDROGÈNE SILICIÉ.

Découvert par MM. Wœhler et Buff en 1857.

Formule probable SiH^4.

Préparation. — On introduit du siliciure de magnésium (*) dans petit flacon à 2 tubulures, que l'on remplit ensuite entièrement ec de l'eau bouillie. Dans une des tubulures du flacon, on engage tube à entonnoir, dans l'autre un tube de dégagement qui plonge ns la cuve à eau, et qui se trouve lui-même entièrement rempli eau, de manière qu'il ne reste plus une seule bulle d'air dans tout ppareil. On verse ensuite de l'acide chlorhydrique concentré par tube à entonnoir. Cet acide attaque immédiatement le siliciure de agnésium, de manière à former du chlorure de magnésium qui dissout et de l'hydrogène silicié qui se dégage, et qu'on recueille ns des éprouvettes remplies d'eau bouillie.

Propriétés. — Le gaz ainsi obtenu n'est pas de l'hydrogène sili-é pur : il renferme un excès d'hydrogène. Il est incolore, inso-ble dans l'eau privée d'air. L'eau aérée l'oxyde.

(*) M. Wœhler prépare ce siliciure de magnésium en fondant dans un creuset parties de chlorure de magnésium, 35 parties de fluorure double de silicium de sodium, 10 parties de chlorure de sodium, ces sels étant préalablement élangés avec 10 parties de sodium en menus fragments.

Expérience. Je fais arriver à la surface de l'eau quelques bulles d'hydrogène silicié. Chacune d'elles s'enflamme en crevant, et brûle avec un vif éclat et une petite explosion, en formant des fumées blanches d'acide silicique. Ces fumées s'élèvent et tourbillonnent dans l'air en formant des anneaux souvent colorés en brun par du silicium mis en liberté.

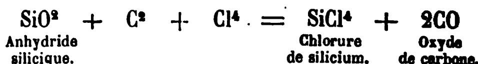
La combustion incomplète de l'hydrogène silicié donne lieu, en effet, à un dépôt brun de silicium amorphe. Au rouge, l'hydrogène silicié est décomposé en silicium et en hydrogène.

CHLORURE DE SILICIUM.



$SiCl^4$

Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe du silicium au rouge obscur dans un courant de chlore, ou lorsqu'on dirige un courant de ce gaz à travers un mélange incandescent de silice et de charbon.

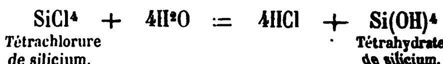


$$\underset{\text{Anhydride silicique.}}{SiO^2} + C^2 + Cl^4 = \underset{\text{Chlorure de silicium.}}{SiCl^4} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO}$$

Préparation. — On fait un mélange intime d'acide silicique (obtenu par précipitation), de noir de fumée et d'huile. On introduit la pâte façonnée en petites boules dans un creuset qu'on lute et qu'on porte ensuite au rouge. On place ensuite les boules dans un tube de porcelaine ou dans une cornue de grès (*fig.* 75) qu'on chauffe au rouge vif, en même temps qu'on y dirige un courant de chlore desséché avec soin. Le chlorure de silicium et l'oxyde de carbone formés sont dirigés dans deux tubes en U fortement refroidis à l'aide d'un mélange réfrigérant. Le premier s'y condense.

Propriétés. — Le chlorure de silicium est un liquide incolore, très-volatil, doué d'une odeur irritante. Il répand des fumées blanches à l'air. Sa densité est égale à 1,52. Il bout à 59°.

Projeté dans l'eau, il la décompose immédiatement en formant de l'acide silicique et de l'acide chlorhydrique. Une partie de l'acide silicique se précipite sous forme de gelée, une autre partie reste en dissolution. C'est peut-être l'hydrate qui correspond au tétrachlorure.



$$\underset{\text{Tétrachlorure de silicium.}}{SiCl^4} + 4H^2O = 4HCl + \underset{\text{Tétrahydrate de silicium.}}{Si(OH)^4}$$

e un **tétrabromure** de silicium $SiBr^4$ et un tétra-iodure de SiI^4 qui correspondent au chlorure qui vient d'être décrit.

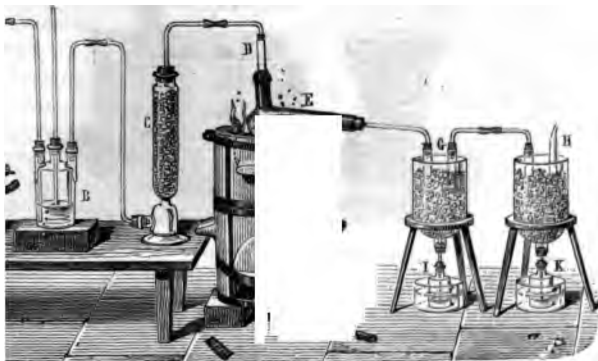


Fig. 75.

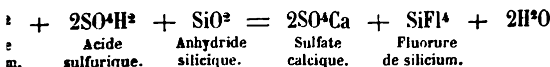
emment, M. Friedel a découvert un iodure Si^2I^6 très-remar- parce qu'il appartient à une série nouvelle.

FLUORURE DE SILICIUM.


$SiFl^4$

Densité rapportée à l'air	3,6
Densité rapportée à l'hydrogène	52

aration. — On introduit dans un ballon de verre (*fig.* 76) ıge intime de sable siliceux et de fluorure de calcium (spath ıement pulvérisé; on ajoute une quantité d'acide sulfu- ffisante pour réduire le tout en une bouillie claire et l'on loucement : il se dégage un gaz qu'on recueille sur la cuve re.



$$^2 + 2SO^4H^2 + SiO^2 = 2SO^4Ca + SiFl^4 + 2H^2O$$

e m.	Acide sulfurique.	Anhydride silicique.	Sulfate calcique.	Fluorure de silicium.

riétés. — Le gaz fluorure de silicium est incolore, doué

d'une odeur suffocante. Il répand des fumées blanches à l'air. Il s liquéfie à une très-basse température et sous une forte pression. Au

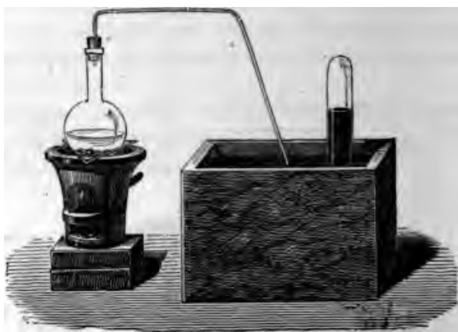
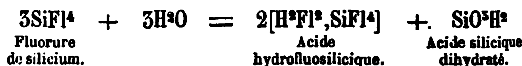


Fig. 76.

contact de l'eau, il se décompose en hydrate silicique, qui se sé sous forme de flocons gélatineux, et en acide hydrofluosiliciqu



$$3SiFl^4 + 3H^2O = 2[H^2Fl^2,SiFl^4] + SiO^3H^2$$

Fluorure de silicium. — Acide hydrofluosilicique. — Acide silicique dihydraté.

Acide hydrofluosilicique. — En solution saturée, c'est u quide très-acide, qui fume à l'air, et qui s'évapore lentement dans un creuset de platine sans laisser de résidu.

Pour le préparer dans cet état, on fait arriver le gaz fluoru silicium dans un vase renfermant du mercure et de l'eau. Le qui amène le gaz plonge sous le mercure, de telle sorte qu fluorure de silicium n'arrive au contact de l'eau qu'au-dessus d surface du mercure. Cette précaution a pour but d'empêcher l struction du tube par la silice gélatineuse qui se dépose.

L'acide hydrofluosilicique est employé comme réactif dans le boratoires. Il précipite les sels de potasse et de soude, de man à former des fluosilicates $R^2Fl^2,SiFl^4$ insolubles.

ANHYDRIDE ET ACIDES SILICIQUES.

État naturel. — L'anhydride silicique ou acide silicique lre SiO^2 est très-répandu dans la nature. A l'état cristallis

les différentes variétés de quartz. A l'état amorphe, il
ıgates, calcédoines, cornalines, silex, etc.; à l'état grenu
e dans les grès et dans les sables qui pro-
le leur désagrégation : il y est souvent
vec des quantités variables d'alumine et
: fer.

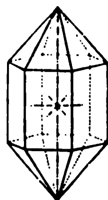


Fig. 77.

al de roche est l'anhydride silicique pur.
nte en prismes à 6 pans terminés par des
à 6 faces (*fig.* 77).
d'hydrate, la silice existe dans divers mi-
ls que l'opale, l'hydrophane. On la ren-
ssi sous forme de dépôts pulvérulents. Elle
en dissolution dans un grand nombre
urantes, et, en assez forte proportion, dans les eaux
.es geysirs d'Islande.

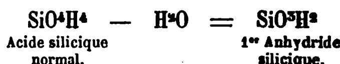
iétés. — Infusible au feu de forge, le quartz subit la fu-
ıeuse, lorsqu'on l'expose à la haute température du cha-
gaz hydrogène et oxygène. Ni le charbon ni le potassium
ıpables de lui enlever l'oxygène, même aux plus hautes
ıres. Il est inattaquable par les acides, à l'exception de
orhydrique. Les solutions alcalines l'attaquent à peine à la
ıre de l'ébullition. Les variétés amorphes de silice, telles
:x, ainsi que l'opale qui est de la silice hydratée, se dis-
us facilement dans les lessives alcalines bouillantes.
les variétés de silice, lorsqu'on les chauffe au rouge avec
ou des carbonates alcalins, s'y combinent pour former
:es qui entrent en fusion à une température élevée et se
par le refroidissement en une masse vitreuse. Le silicate
um ou *verre soluble* constitue une masse transparente so-
; l'eau. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette
il se forme du chlorure de potassium, et l'acide silicique
te à l'état d'une masse gélatineuse, qui n'est point inso-
s l'eau. On peut obtenir une solution aqueuse d'acide sili-

:*nce.* J'ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution
de silicate de potassium. La liqueur demeure transpa-
le renferme l'acide silicique. Je verse cette solution sur un
dont la base est formée par une membrane perméable, et
e dans un vase *rempli d'eau* pure. Le chlorure de potas-

sium va passer peu à peu à travers la membrane, comme font tous les corps cristallisés, et l'acide silicique reste dans le tambour à l'état de solution, comme font tous les corps amorphes et solubles dans l'eau. Graham a donné le nom de *dialyse* à cette séparation qu'effectuent certaines membranes, perméables aux solutions des corps cristallisés, qu'il nomme *cristalloïdes*, imperméables aux solutions des corps amorphes, qu'il nomme *colloïdes*. Ces expériences offrent une haute importance.

L'acide silicique qui reste ainsi en solution dans l'eau constitue probablement l'acide silicique normal $SiO^4H^4 = SiO^2 + 2H^2O$.

Cet hydrate n'est pas connu à l'état de pureté. Ebelmen a décrit un hydrate SiO^3H^2 qui constitue en quelque sorte un premier anhydride silicique.



$$\underset{\text{Acide silicique normal.}}{SiO^4H^4} - H^2O = \underset{\text{1er Anhydride silicique.}}{SiO^3H^2}$$



$$\underset{\text{Acide silicique normal.}}{SiO^4H^4} - 2H^2O = \underset{\text{2e Anhydride silicique.}}{SiO^2}$$

Il existe d'autres hydrates siliciques à composition plus complexe.

Usages. — La silice est très-employée sous ses diverses form[es]. Le quartz cristallisé sert à la confection de divers objets d'orn[ement] et des verres de lunette, en optique. La calcédoine, l'onyx, l'o[pale] sont recherchés par les lapidaires et les graveurs. L'agate très-d[ure] sert à la confection des mortiers, etc. On connaît l'usage des g[rès] pour les constructions et le pavage, des meules à aiguiser, des s[ables] pour la préparation des mortiers, la fabrication du verre [des] poteries.

CARBONE

$C = 12$

État naturel et variétés. — Le carbone des chimistes est le charbon pur. Tout le monde connaît cette substance noire, friable, légère, absolument fixe, inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais combustible lorsqu'on la chauffe à l'air, substance qui résulte de la calcination en vase clos des matières organiques principalement du bois. Mais il s'en faut que le carbone revête toujours ces caractères. La nature nous offre ce corps à des états divers, et l'art nous le procure sous des formes si distinctes qu'

st impossible d'appliquer une description générale à toutes les ariétés connues de carbone. Quoi de plus différent, en effet, sous e rapport de l'aspect et des propriétés physiques que la suie que laisse déposer une flamme qui fume, ou le charbon de bois léger, oreux, opaque, et cette substance dure, dense, transparente que ious trouvons dans la nature sous forme de diamant. Et pourtant es corps sont constitués essentiellement par une seule et même ubstance, le carbone : ils se rapprochent par cette propriété ondamentale de brûler dans l'oxygène, à une haute température, our former du gaz carbonique.

Parmi les diverses formes que peut affecter le carbone et qui ffrent un des exemples les plus curieux de dimorphisme, nous écrirons les suivantes :

Diamant. C'est le plus dur de tous les corps ; il raye tous les autes. Pour le tailler on l'use avec sa propre poussière.

On le trouve dans la nature à l'état cristallisé. Il affecte les formes : l'octaèdre régulier et des modifications qui en dérivent, et parmi squelles il faut remarquer les solides à vingt-quatre et à quarante-iit faces. Le plus souvent les faces sont courbes (*fig.* 78).

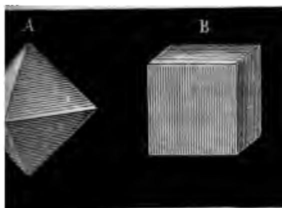


Fig. 78.

La densité du diamant est comprise entre 3,50 et 3,55. Il est auvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il réfracte et sperse fortement la lumière. S'appuyant sur ce fait, Newton upçonna le premier sa nature combustible. Cette propriété fut nstatée pour la première fois en 1694, à Florence. Les académiiens *del Cimento* ont brûlé un diamant en l'exposant au foyer d'un iroir concave. Lavoisier et H. Davy répétèrent cette expérience demeurée célèbre.

Exposé, dans le *vide, à la température* élevée qui se produit entre

les deux cônes de charbon d'une pile, le diamant se boursoufle, noi cit et se convertit en une substance analogue au coke (Jacquelain

Graphite ou plombagine. On nomme ainsi un carbone cristalli dense, qu'on rencontre dans les terrains primitifs, sous forme masses feuilletées brillantes, d'un gris d'acier. Le graphite se pr sente quelquefois en lamelles hexagonales. On peut le rayer av l'ongle. Il laisse sur le papier une trace noire. Sa densité est éga à 2,2. Il conduit bien la chaleur et l'électricité. Il ne brûle qu'à u température très-élevée. Il renferme ordinairement 1 à 2 pour 1 de matières étrangères.

On l'a obtenu artificiellement. La fonte de fer possède la propri de dissoudre du charbon à une très-haute température et de l'aba donner par le refroidissement sous forme de paillettes hexagona qui sont du graphite.

La plombagine sert à la fabrication des crayons. On la nom mine de plomb.

Il existe d'autres variétés de charbon naturel, mais elles s loin d'offrir le degré de pureté du diamant ou même du graph Ce sont :

L'*anthracite*, variété de charbon dur et compacte renfermant 10 pour 100 de matières terreuses.

La *houille* ou *charbon de terre*, d'un noir brillant, fortement i prégnée de matières bitumineuses et de matières terreuses. I provient de la décomposition lente de végétaux enfouis dans le so des époques géologiques antérieures. Cette origine est marquée les empreintes de feuilles, de tiges, de fruits qu'on découvre sur c tains échantillons de houille. Celle-ci ne renferme que de 75 à pour 100 de carbone. Lorsqu'on la calcine en vase clos, elle lai dégager, d'une part, des gaz combustibles, et, de l'autre, des p duits condensables sous forme liquide et qui se partagent en d couches. L'une est aqueuse et ammoniacale, l'autre est formée du goudron. Le résidu de la calcination de la houille porte le n de *coke*. Les parois intérieures des cylindres de fonte où l'on dist la houille se revêtent d'une couche compacte d'un charbon g dense, dur, sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électrici C'est le *charbon des cornues à gaz*. Il provient de la décompositi ignée de carbures d'hydrogène riches en carbone, carbures que houille laisse dégager pendant la calcination.

On distingue les *houilles* grasses, à longue flamme, qui se ramo

lissent en brûlant des *houilles sèches*, à courte flamme, qui produisent moins de chaleur que les premières.

On désigne sous le nom de *lignite* un combustible minéral moins carbonisé et plus impur que la houille, et que l'on trouve à la base des terrains tertiaires. Le *jais naturel*, que l'on emploie pour la confection d'objets d'ornements, est une variété de lignite.

Parmi les charbons artificiels, nous citerons, indépendamment du coke, le charbon de bois, que tout le monde connaît, le noir de fumée et le charbon animal.

Charbon de bois. Le bois carbonisé en vase clos laisse un résidu qui est le charbon ordinaire. On le prépare, en grand, par deux procédés, la carbonisation en meules qui s'exécute dans les forêts, et la distillation en vase clos. Le charbon de bois est amorphe, cassant, sonore, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Sa densité ne dépasse pas 1,57. Il est d'autant plus combustible qu'il est plus léger. Sa combustion laisse de 1 à 2 pour 100 de cendres principalement formées par des sels minéraux, parmi lesquels les plus abondants sont les carbonates de calcium et de potassium.

Le *noir de fumée* provient de la combustion incomplète des corps organiques riches en carbone. Mettez le feu à de la résine ou à du suif, ces corps répandront en brûlant une fumée épaisse. Elle est formée par des particules de charbon qui ont échappé à la combustion. Dans les arts on se procure le noir de fumée en brûlant des résines dans une marmite de fonte C chauffée par un foyer E. On allume les vapeurs qu'émet la résine et l'on dirige la fumée dans une chambre A dont les parois sont revêtues de toiles. Le noir de fumée se dépose sur ces toiles. Pour l'en détacher, on fait descendre le cône B qui sert de racloir (*fig.* 79). Le noir de fumée n'est point du carbone pur. Il renferme des matières goudronneuses dont on le débarrasse en le calcinant dans un creuset couvert. Il entre dans la composition de l'encre d'imprimerie.

Le *charbon animal* est le produit de la calcination en vase clos des matières animales, telles que le sang, les débris de peau, la corne, les os. Le charbon d'os ou noir d'ivoire renferme les sels calcaires, phosphate et carbonate, qui forment la base du tissu osseux. Le charbon y est disséminé dans une masse poreuse. On peut en extraire le phosphate et le carbonate de chaux en traitant le noir d'os par l'acide *chlorhydrique étendu* d'eau qui dissout les sels cal

caires. Le résidu, convenablement lavé à l'eau et séché, constitue le *charbon animal lavé.*



Fig 79

Faculté d'absorption du charbon. — Les charbons amorphes et poreux, dont nous venons de décrire diverses variétés, possèdent la propriété d'absorber et de retenir dans leurs pores des gaz, des liquides et des corps solides. C'est à cette faculté d'absorption que se rattachent les propriétés décolorantes et désinfectantes du charbon, propriétés dont on tire un si grand parti.

Expérience. Je plonge dans la cuve à mercure un charbon incan-

ıt, et, lorsqu'il est refroidi à l'abri du contact de l'air, je le onter dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac ou de lorhydrique. Aussitôt le gaz est absorbé et le mercure s'élève éprouvette, qu'il remplit entièrement.

ıbleau suivant, dressé par Th. de Saussure, indique les quan- gaz qui sont absorbées par un même volume de charbon.

1 vol. de charbon	absorbe	90	vol.	de gaz ammoniac.
—	—	85	—	de gaz chlorhydrique.
—	—	65	—	de gaz sulfureux.
—	—	55	—	de gaz sulfhydrique.
—	—	40	—	de protoxyde d'azote.
—	—	35	—	de gaz carbonique.
—	—	9,42	—	d'oxyde de carbone.
—	—	9,25	—	d'oxygène.
—	—	7,50	—	d'azote.
—	—	1,75	—	d'hydrogène.

ıarbon de bois qu'on abandonne à l'air augmente de poids : rbe et condense l'humidité atmosphérique. Plongé au sein ɜau chargée d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré, il ab- ce gaz et enlève à l'eau son odeur. Les *propriétés désinfec-* du charbon se trouvent ainsi expliquées. On sait qu'on en rti pour enlever la mauvaise odeur des eaux corrompues, ndes un peu avancées, et, en général, des matières organi- ı putréfaction. Une couche de charbon, comprise entre deux s de sable, constitue un excellent filtre pour la clarification ıx potables.

propriétés décolorantes du charbon sont une autre manifes- de cette faculté générale d'absorption. C'est le noir animal est doué au plus haut degré. Qu'on agite de la teinture de sol ou du vin rouge avec une quantité suffisante de charbon l et qu'on jette le tout sur un filtre, les liqueurs passeront res.

industrie, cette propriété du charbon donne lieu à des appli- s importantes, parmi lesquelles nous citerons la décoloration de betterave et des sirops, dans la fabrication ou le raffinage cre.

opriétés chimiques. — Le charbon se distingue par sa ınte affinité pour l'oxygène, affinité qui ne s'exerce pourtant les températures assez élevées. Il ne se combine avec l'oxyg ıne température rouge, et tant qu'il s'y combine il reste escent : la *chaleur dégagée par la* combinaison entretient

incandescence. Dans l'oxygène pur il brûle avec un vif éclat. produit de la combustion est le gaz carbonique.

Le charbon décompose, à l'aide de la chaleur, un très-gra nombre de composés oxygénés, en s'emparant de la totalité ou d'u portion de leur oxygène. Cette décomposition s'opère à de bas températures lorsque le corps oxygéné ne retient pas fortement l'o: gène : il se forme alors du gaz carbonique. Exemple, réducti de l'oxyde de cuivre par le charbon. Dans le cas contraire, la ı duction, c'est-à-dire la décomposition du corps oxygéné, exige l' tervention d'une température très-élevée ; il se forme alors l'oxyde de carbone. Exemple, réduction de l'oxyde de zinc pa charbon.

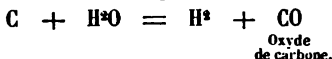
Expérience. Je plonge rapidement un charbon incandescent d une cuve à eau, au-dessous d'une cloche remplie de ce liqu (*fig.* 80); des bulles de gaz y montent et s'y rassemblent. Elles s



Fig. 80

formées par un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'u etite *quantité* de gaz carbonique. Ces gaz proviennent de la d

mposition de l'eau par le charbon qui était porté au rouge au
ment de son contact avec le liquide.



$$C + H^2O = H^2 + CO$$

Le charbon se combine directement avec le soufre à une haute npérature, pour former du sulfure de carbone.

COMBINAISONS DU CHARBON AVEC L'OXYGÈNE.

)n en connaît deux, savoir :

Le gaz oxyde de carbone . . . . . . CO
Le gaz carbonique. . . . . CO^2

Ce dernier corps, qu'on nomme ordinairement acide carbonique, l'anhydride du véritable acide carbonique, qui serait :



$$CO^2 + H^2O = CO^3H^2$$

Cet acide carbonique hydraté ou normal n'est point connu : il est s doute trop instable pour qu'on puisse l'isoler. Mais on peut en pçonner l'existence, car on connaît un composé correspondant est l'acide sulfocarbonique CS^3H^2.

OXYDE DE CARBONE.

CO

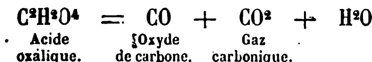
Densité rapportée à l'air. . . . . = 0,967
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). . 14
Poids de la molécule CO (poids de 2 volumes).. . . . 28

Préparation. — 1° On calcine, dans une cornue de grès un mélange intime d'oxyde de zinc et de charbon :



$$ZnO + C = CO + Zn$$

2° On chauffe dans un ballon A (*fig*. 81) de l'acide oxalique (l'acide sel d'oseille) avec un excès d'acide sulfurique. L'acide oxalique, dant les éléments de l'eau, qu'il cède à l'acide sulfurique, se déuble en gaz carbonique et on oxyde de carbone.



$$C^2H^2O^4 = CO + CO^2 + H^2O$$

)n fait passer le mélange à travers un flacon laveur B renfermant solution de potasse caustique. Celle-ci retient l'acide carboni- pour former du carbonate. L'oxyde de carbone se dégage seul est recueilli sur la cuve à *eau*.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, inodore, permanent. Il est neutre et ne trouble point l'eau de chaux, propriété qui le distingue du gaz carbonique. Il éteint les corps en combustion. Il est non-seulement impropre à la respiration, mais très-délétère. Il est combustible et brûle à l'air avec une flamme bleue, en formant du gaz carbonique.

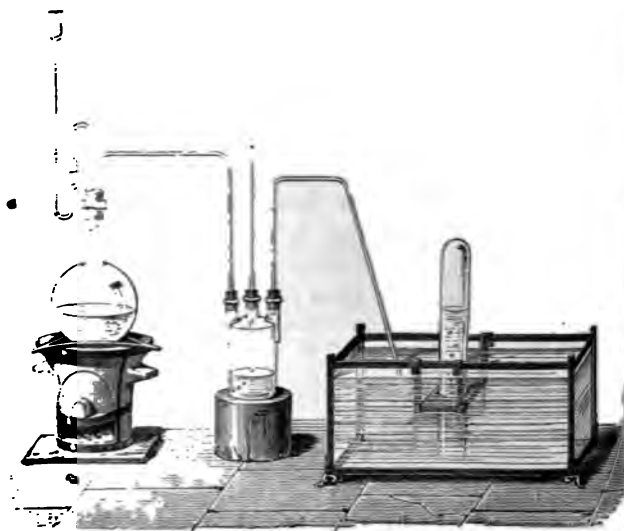


Fig. 81

Expérience. J'introduis dans un eudiomètre 2 volumes d'oxyde de carbone et 1 volume d'oxygène; puis je fais passer l'étincelle électrique. Une lueur bleue éclate dans le tube. Après cette combustion, les 3 volumes du mélange primitif se trouvent réduits à 2 volumes de gaz carbonique. Je puis m'en assurer en faisant passer dans l'eudiomètre de la potasse caustique qui absorbera le gaz carbonique.

Je conclus de cette expérience que 2 vol. d'oxyde de carbone renferment autant de carbone que 2 vol. de gaz carbonique, c'est-à-dire 1 atome. Sachant d'autre part que 2 vol. de gaz carbonique *renferment* 2 vol. d'oxygène, je conclus en outre de l'expérience

ɛcédente que 2 vol. d'oxyde de carbone renferment 1 vol. d'oxy-ne. Sa composition est donc exprimée par la formule CO = 2 vol.

L'oxyde de carbone se dissocie à une très-haute température. ı opérant dans des conditions particulières, M. H. Sainte-Claire De-le est parvenu à le convertir en charbon et en gaz carbonique :



$$2CO = C + CO^2$$

L'oxyde de carbone est absorbé par une solution de chlorure cui-eux dans l'acide chlorhydrique (Doyère et F. Le Blanc). On tire rti de cette propriété dans l'analyse eudiométrique pour séparer ɪxyde de carbone de certains autres gaz.

Chauffé longtemps à 100°, dans des tubes scellés, avec de la po-sse caustique, il se fixe sur cet alcali et donne du formiate de ıtassium (Berthelot).



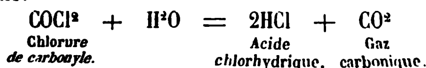
$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Potasse.}}{HKO} = \underset{\text{Formiate potassique.}}{CHKO^2}$$

Ceci est une belle synthèse de l'acide formique, ainsi nommé rce qu'on l'a d'abord rencontré dans les fourmis.

Action du chlore sur l'oxyde de carbone. — Sous l'in-ɪence de la lumière, l'oxyde de carbone se combine directement ec le chlore pour former un gaz qu'on nomme *chloroxycarbonique* *chlorure de carbonyle*. On l'a aussi nommé *gaz phosgène*. 1 vo-ıe de gaz oxyde de carbone se combine avec 1 volume de chlore, ur former 1 volume de gaz chloroxycarbonique. La densité de ce ɪrnier représente, en effet, la somme des densités des gaz oxyde ȩ carbone et chlore.

	Rapportée à l'hydrogène.	Rapportée à l'air.
Densité du gaz oxyde de carbone.	14.	0.967
Densité du gaz chlore.	35 5	2.44
Densité du gaz chloroxycarbonique.	49.5	3.407

A la température ordinaire, le chlorure de carbonyle est un gaz ɪcolore. Il est doué d'une odeur suffocante et provoque le larmoie-ɪent. A une basse température il se condense en un liquide incolore ɔuillant à + 8°,2. (Emmerling et Lengyel.) Il est instantanément ɛcomposé par l'eau avec formation de gaz carbonique et d'acide ɪlorhydrique.



$$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{COCl^2} + H^2O = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2}$$

Son mode de formation, sa composition, ses propriétés autorisent à le rapprocher du gaz carbonique.

2 volumes CO absorbent 2 vol. de chlore pour former $CO.Cl^2$ (2 vol.)
2 volumes CO absorbent 1 vol. d'oxygène pour former $CO.O$ (2 vol.)

On voit que l'oxyde de carbone joue en quelque sorte le rôle de radical ; il fixe directement soit l'oxygène, soit le chlore, pour former soit un oxyde, soit du chlorure d'oxyde de carbone ou de carbonyle. On voit aussi que le chlorure de carbonyle représente de l'anhydride carbonique, dont 1 atome d'oxygène serait remplacé par 2 atomes de chlore.

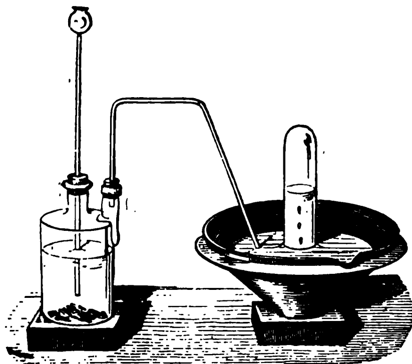
ANHYDRIDE CARBONIQUE (ACIDE CARBONIQUE).


CO^2

Densité rapportée à l'air.................	1,529
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). .	22
Poids de la molécule CO^2 (poids de 2 volumes).....	44

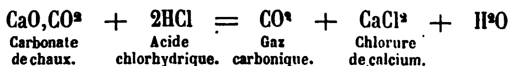
Découvert par Black en 1648; composition reconnue par Lavoisier en 1776.

Ce corps est un des éléments de l'air atmosphérique. Il se produit dans un grand nombre de réactions qui se passent à la surface du globe, telles que la combustion du charbon et des matières organiques, la respiration, les phénomènes de fermentation et de putréfaction. Il se dégage du sein de la terre dans les contrées volcaniques.


Fig. 82.

Préparation. — On introduit des fragments de marbre blanc dans un flacon à deux tubulures, muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement (*fig.* 82); on remplit le flacon à moitié d'eau, puis on introduit peu à peu de

ıcide chlorhydrique par le tube de sûreté. Il se fait aussitôt une fervescence due au dégagement du gaz carbonique.



$$CaO,CO^2 + 2HCl = CO^2 + CaCl^2 + H^2O$$

Carbonate de chaux. — Acide chlorhydrique. — Gaz carbonique. — Chlorure de calcium.

Composition. — 1° Si l'on fait brûler du charbon dans l'oxy-ne, celui-ci se convertit en gaz carbonique sans changer de vo-ne. 2 volumes de gaz carbonique renferment donc 2 volumes xygène. On admet que ces 2 volumes d'oxygène qui représentent tomes sont combinés avec 1 atome de carbone, et l'on exprime, conséquence, la composition d'une molécule de gaz carbonique la formule :



$$CO^2 = 2 \text{ vol.}$$

° Pour déterminer la composition centésimale de l'acide carbo-ue, MM. Dumas et Stas en ont fait la synthèse, en brûlant un ls connu de diamant dans l'oxygène et en pesant avec soin tout ide carbonique produit. Retranchant du poids de l'acide carboni-le poids du diamant, ils ont trouvé, par différence, le poids de ygène. L'appareil qu'ils ont employé est représenté figure 83. 'augmentation de poids des tubes G indique la proportion d'a-carbonique formé.

M. Dumas et Stas ont trouvé ainsi que 100 parties de gaz carbo-ne renfermaient :

Carbone	27,27
Oxygène	72,73
	100,00

orts centésimaux qu'on exprime plus simplement par les nombres :

Carbone	12
Oxygène	32
	44

2 étant le poids de 1 atome de carbone, et 32 le poids de 2 ato-s d'oxygène.

Propriétés physiques. — Le gaz carbonique est incolore; il doué d'une odeur faible, légèrement piquante. Un litre de ce gaz se 1^{gr},966 à 0° et sous la pression de 760 millimètres.

Il n'est point permanent. M. Faraday l'a liquéfié en le refroi-ssant à 0° et en le *comprimant à 36* atmosphères. L'appareil qui

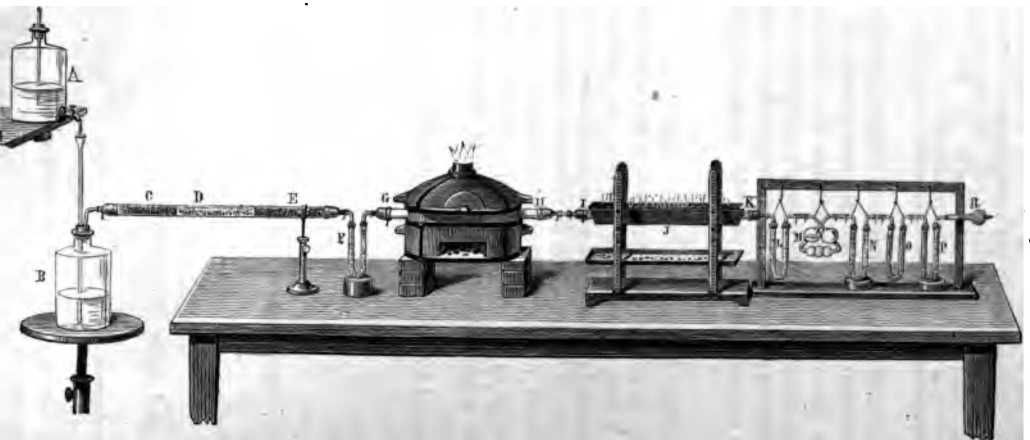


Fig. 83.

B. Flacon rempli d'oxygène : on en déplace ce gaz en y faisant couler l'eau du flacon A. — C. Tube rempli de ponce sulfurique propre à dessécher l'oxygène. — D. Fourneau à réverbère : on y chauffe au rouge un tube de porcelaine dans lequel on a placé du diamant ou du graphite pur. — E. Grille à analyse : on y chauffe au rouge un tube rempli d'oxyde de cuivre ; celui-ci sert à convertir en acide carbonique les traces d'oxyde de carbone qui ont pu se former par la combustion incomplète du diamant. — F. Tubes remplis de potasse caustique propre à absorber l'acide carbonique. — G. Tubes remplis de ponce sulfurique servant à retenir l'humidité qu'entraînerait l'excès de gaz oxygène en sortant de l'appareil.

ɪurd'hui à liquéfier le gaz carbonique est représenté fi-
Il se compose de deux réservoirs A et B, mis en communi-
l'aide d'un tube métallique T, muni d'un robinet. Ces
·s offrent une grande solidité; ils sont en fonte épaisse

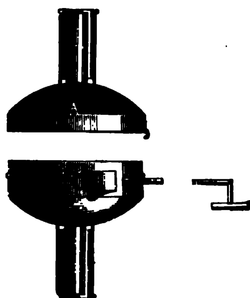


Fig. 84.

ɪssent des cercles de fer forgé. On les a aussi composés de
enveloppes, savoir : d'un cylindre de plomb emboîté dans
loppe de cuivre rouge, maintenue elle-même par des cer-
er forgé. Le deux réservoirs sont mobiles autour d'un axe
ıl; l'un d'eux, B, est le générateur. On y introduit 1,800
; de bicarbonate de soude, puis un cylindre de cuivre D
ɪnt 1,000 grammes d'acide sulfurique ordinaire. On ferme
e *cylindre à l'aide d'un fort* bouchon métallique à vis, puis

on imprime à l'appareil quelques mouvements de bascule, de manière à faire couler peu à peu l'acide sulfurique sur le bicarbonate. Il se dégage alors du gaz carbonique, qui se liquéfie sous l'effort de sa propre pression, en s'accumulant dans l'appareil. Par l'effet de cette action chimique, la température s'y élève à 30 ou 40°, et, si l'on établit à ce moment la communication entre les deux réservoir, l'acide carbonique liquéfié distillera rapidement dans le récipient, dont la température et de 15° environ.

On répète plusieurs fois l'opération qui vient d'être décrite, de manière à accumuler dans le récipient 1 à 2 kilogrammes d'acide carbonique liquide; un tube plonge au fond de celui-ci. En ouvrant le robinet qui bouche l'extrémité supérieure de ce tube, on fait jaillir avec force un jet d'acide carbonique liquide; on le reçoit tangentiellement dans une boîte métallique AA' (*fig.* 85), à parois très-minces. Là, une portion du liquide se solidifie, grâce à l'abaisssement énorme de température que produit le changement d'état d'une autre portion, qui reprend la forme gazeuse. On recueille dans le recipient une masse floconneuse d'un blanc éclatant, possédant l'apparence de la neige; c'est l'anhydride carbonique solide. Ce corps est mauvais conducteur de la chaleur. On peut l'exposer à l'air pendant quelques instants sans qu'il disparaisse. En reprenant la forme gazeuse, il produit un grand froid. Si on le délaye dans l'éther, ce mélange, moins poreux et meilleur conducteur de la chaleur, peut produire un abaissement de température qu'on évalue à — 90°. Versé sur du mercure, il peut en solidifier de grandes masses.


Fig 85.

Récemment, MM. Drion et Loir sont parvenus à recueillir et à maintenir l'acide carbonique à l'état liquide. Il est incolore, mobile, d'une densité de 0,72 à + 27°, et de 0,98 à — 8°. Cette différence considérable entre les densités est due à la dilatation énorme qu'éprouve l'anhydride liquide entre ces limites de température. En effet, 10 volumes d'anhydride carbonique liquide à 0° occupent, *à 30°, 14 volumes*. Le coefficient de dilatation de ce liquide est donc *supérieur à celui* des gaz.

e **gaz carbonique est incombustible et éteint les corps en com- ion.**

xpérience. Voici une bougie qui brûle au fond d'un bocal; j'y e du gaz carbonique en in- ant au-dessus du vase une ›uvette remplie de ce gaz. Il be sur la bougie, comme fe- un liquide, et l'éteint (*fig.* 86).

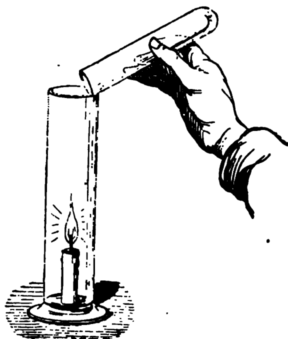


Fig. 86.

ɜ l'eau de chaux que l'on e dans un vase rempli de carbonique se trouble par ɜ de la formation d'un car- ıte insoluble.

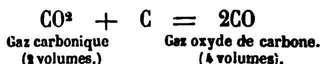
ɜs expériences permettent de nguer le gaz carbonique du oxyde de carbone.

›ici d'autres faits qui n'offrent moins d'importance. Le gaz onique se dissout dans son propre volume d'eau à 15°, sous ression normale. Si la pression augmente, la solubilité aug- te dans les mêmes proportions. Ainsi, sous la pression de :mosphères, 1 litre d'eau dissoudra 10 litres de gaz carbonique, à la pression normale; mais il est à remarquer que, sous la sion de 10 atmosphère, ces 10 litres se réduiront à 1 litre. Ainsi, re d'eau qui dissout 1 litre de gaz carbonique à la pression ıale, dissout aussi 1 litre de gaz carbonique comprime à 10 at- ›hères, et l'on peut dire que l'eau dissout toujours son pro- volume de gaz carbonique, quelle que soit la pression à elle il est soumis. Rappelons que l'eau saturée d'acide carbo- e à forte pression laisse dégager une partie du gaz, lorsque la sion vient à diminuer. Tout le monde connaît l'usage que l'on de cette eau, que l'on fabrique en grandes quantités et que consomme sous le nom d'eau gazeuse ou d'eau de Seltz arti- lle.

:tte solution de gaz carbonique exerce sur certaines substances action dissolvante plus énergique que ne fait l'eau pure. Elle ›ut le carbonate de chaux en formant du bicarbonate soluble; est même capable de dissoudre le phosphate de chaux, en le sformant *en phosphate acide qui est soluble*.

Le gaz carbonique est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

S'il est indécomposable par la chaleur seule, nous pouvons le décomposer, le réduire, en le mettant en contact à une haute température avec des corps très-avides d'oxygène, tels que l'hydrogène ou le charbon. Avec ce dernier corps, la réduction s'accomplit facilement au rouge et donne lieu à la formation d'oxyde de carbone, dont le volume est double de celui du gaz carbonique employé.

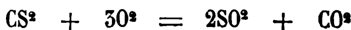

$$CO^2 + C = 2CO$$

SULFURE DE CARBONE.


$$CS^2$$

On prépare ce corps en faisant passer du soufre en vapeur sur du charbon incandescent. Dans les arts, l'opération s'exécute dans des vases cylindriques en fonte, remplis de charbon, chauffés au rouge et où l'on introduit du soufre.

Le sulfure de carbone est un liquide incolore très-mobile, très-réfringent. Il est doué d'une odeur forte et fétide. Sa densité à 15° est égale à 1,271. Il bout à 46°. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue, en donnant du gaz sulfureux et du gaz carbonique.

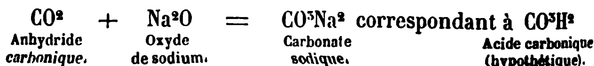

$$CS^2 + 3O^2 = 2SO^2 + CO^2$$

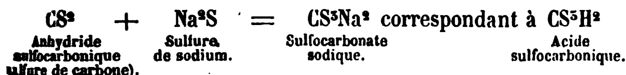
Mêlée à l'oxygène, sa vapeur produit une forte détonation, à l'approche d'un corps enflammé.

On voit que le sulfure de carbone répond, dans sa composition, à l'anhydride carbonique.

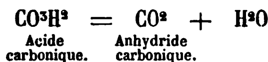
CO^2, anhydride carbonique.
CS^2, sulfide carbonique.

Il se rapproche aussi de ce dernier corps par ses fonctions chimiques. Si l'anhydride carbonique peut se fixer sur les oxydes métalliques pour former des carbonates, le sulfure de carbone peut s'unir aux sulfures métalliques pour former des sulfocarbonates.


$$CO^2 + Na^2O = CO^3Na^2 \text{ correspondant à } CO^3H^2$$



Le carbonate et le sulfocarbonate sodiques possèdent la même onstitution. Sous l'influence des acides énergiques ils devraient onner des produits analogues, l'un l'acide carbonique CO^3H^2, l'autre l'acide sulfocarbonique CS^3H^2. Ce dernier se forme, en effet, ans ces circonstances, mais l'acide carbonique, hydraté ou normal, 'il existe, ne possède aucune stabilité, et se dédouble en anhydride arbonique et en eau.



Le sulfure de carbone est employé dans les arts, pour la fabriation du caoutchouc vulcanisé. On s'en sert aussi comme dissolant du caoutchouc, dans la fabrication des étoffes rendues imperméables par le dépôt d'une couche mince de cette substance. On l'a même employé comme dissolvant des corps gras.

OXYSULFURE DE CARBONE.

CSO

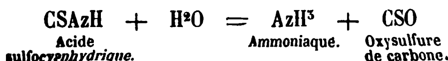
Densité rapportée à l'air. 2,1046
Densité rapportée à l'hydrogène. 30,4

Découvert par M. de Than en 1867.

Ce corps est l'intermédiaire entre l'anhydride carbonique et le sulfure de carbone.

COO anhydride carbonique.
CSO oxysulfure de carbone.
CSS sulfure de carbone.

Préparation. — On le prépare en décomposant par l'acide sulfurique étendu le sulfocyanure de potassium. Il se forme du sulfate de potassium et de l'acide sulfocyanhydrique qui, en présence d'un excès d'acide sulfurique et de l'eau, se dédouble en ammoniaque et en gaz oxysulfure de carbone, que l'on recueille sur le mercure ; l'ammoniaque demeure unie à l'acide sulfurique sous forme de sulfate.



Propriétés. — L'oxysulfure de carbone est un gaz incolor doué d'une odeur assez semblable à celle du sulfure de carbon mais rappelant aussi celle de l'hydrogène sulfuré.

Au contact d'un corps incandescent, même d'une allume présentant un point rouge, il s'enflamme et brûle avec une flam bleue, en donnant lieu à un dépôt de soufre, si l'accès de l'air insuffisant. Mêlé avec 1 fois 1/2 son volume d'oxygène, il déton l'approche d'une bougie.

2 vol. d'oxysulfure de carbone.	=	CSO mêlés à
3 vol. d'oxygène.	=	O^3 donnent
2 vol. de gaz carbonique.	=	CO^2 et
2 vol. de gaz sulfureux.	=	SO^2

L'eau absorbe environ son volume de gaz oxysulfure de carb Cette solution se décompose au bout de quelques heures, avec mation d'acides sulfhydrique et carbonique.



$$CSO + H^2O = CO^2 + H^2S$$

L'oxysulfure de carbone est absorbé complétement, mais lentement que le gaz carbonique par les alcalis : en vertu d' réaction semblable à la précédente, il se forme un sulfure et carbonate.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Ces combinaisons sont nombreuses et importantes. Le char s'unit en effet à l'hydrogène en diverses proportions, et les a mes de charbon et d'hydrogène peuvent s'accumuler, dans ces co posés, en nombre considérable. On nomme ces combinaisons hyd gènes carbonés ou carbures d'hydrogène. Le gaz hydrogène p tocarboné, ou gaz des marais, ne renferme qu'un seul atome carbone uni à 4 atomes d'hydrogène. Sa molécule est donc rep sentée par la formule CH^4. Dans le gaz oléfiant ou éthylè 2 atomes de carbone viennent s'unir à 4 atomes d'hydrogène. D ce liquide volatil qu'on nomme benzine et qu'on retire aujourd' en si grande quantité du goudron de houille, 6 atomes de carb sont unis à 6 atomes d'hydrogène. Enfin, l'essence de térébenthi que tout le monde connaît, renferme dans sa molécule 10 ato de carbone et 16 atomes d'hydrogène.

ii nous avons :

CH^4 gaz des marais,
C^2H^4 gaz oléfiant ou éthylène.
C^6H^6 benzine.
$C^{10}H^{16}$ essence de térébenthine, etc., etc.

exemples, que l'on pourrait multiplier considérablement, nt donc : 1° que les atomes de carbone s'unissent en diverses ions aux atomes d'hydrogène pour constituer les molécules rbures d'hydrogène ; 2° qu'ils s'y accumulent en nombre moins considérable, pour former des molécules de plus en mplexes, c'est-à-dire renfermant un nombre croissant d'atocarbone et d'hydrogène.

ces corps doivent être rangés au nombre des composés or-es. De fait, ces derniers ne sont autres que les combinaisons bon et l'on ne devrait pas en séparer l'oxyde de carbone et carbonique, qu'on peut considérer à bon droit comme les sés organiques les plus simples. Si donc on voulait s'astreinme méthode rigoureuse, on serait amené à faire suivre la tion des composés oxygénés du carbone de celle de toutes res combinaisons de cet élément, c'est-à-dire de tous les sés organiques. Mais, pour l'étude, il est avantageux de traiter ment de ces derniers corps. Nous nous conformons à cet nous bornant, pour le moment, à appeler l'attention sur ropriété générale des composés de carbone et d'hydrogène ous venons de mentionner.

lques expériences très-simples vont la mettre en lumière.

approche une bougie allumée d'une éprouvette qui est rem-e ce gaz qui se dégage de la vase des marais et qu'on nomme, ette raison, gaz des marais. Il prend feu et brûle avec une e assez éclairante.

Si je fais la même expérience avec le gaz éthylène qui ren-pour la même proportion d'hydrogène, deux fois plus de on, je vois briller une flamme lumineuse.

Enfin, tout le monde sait que la benzine et l'essence de téré-ine prennent feu à l'approche d'un corps en combustion et it avec une flamme éclairante ; mais on peut constater, en temps, que cette flamme répand quelques fumées noires : st fuligineuse, *comme on dit.*

Les hydrogènes carbonés sont donc inflammables; ne le seraient-ils pas, puisqu'ils renferment deux élém tibles, le charbon et l'hydrogène. Les produits de l sont l'eau et le gaz carbonique, et nous pouvons const tion de ce dernier gaz en agitant le contenu des éprouv opérée la combustion, avec de l'eau de chaux. Celle-ci

Cette combustion est plus ou moins complète; lors la vapeur qui brûle renferme beaucoup d'éléments l'oxygène de l'air n'arrive pas en quantité suffisante ler, c'est-à-dire les oxyder entièrement. Dans ces co l'hydrogène qui est brûlé de préférence et le charbo partie, à la combustion.

Une flamme est donc un gaz ou une vapeur en com combustion est une oxydation, et c'est l'oxygène de l l'agent. Pour qu'elle s'effectue il est généralement n le gaz combustible soit porté à une température élevée. commencée, elle continue d'elle-même, par la raison d dégagée par l'oxydation est suffisante pour faire du mène. Mais refroidissez une flamme, vous met combustion. C'est ce qu nellement en soufflant u



Fig. 87.

Je puis refroidir une fl crasant avec une toile m gaz incandescents ne pe ser les mailles du tissu s dir au contact du métal teur. Dès lors la combus dessus de la toile métall

Expérience. Un jet de rage s'échappe par un be en deux par une toile m mets le feu à la partie traversé la toile. Le voilà dessus de celle-ci et la c se propage pas à la parti au travers de la toile métallique; celle-ci sépare comm jet de gaz en deux parties, l'une inférieure, froide *l'autre supérieure*, enflammée et lumineuse.

, Davy a fait l'application la plus heureuse de ces faits à la con-
.ction de la lampe des mineurs ou lampe de sûreté. C'est une
pe ordinaire, entourée d'un cylindre
oile métallique (*fig.* 88).

lle projette moins de clarté qu'une
pe non protégée par une enveloppe,
s elle prévient les explosions du feu gri-
. En effet, lorsqu'un mélange détonant
orme dans une galerie, le gaz pénètre
ı dans l'intérieur de la lampe, s'y en-
ıme, mais la flamme ne peut franchir
veloppe qui la refroidit.

'oxydation des éléments combustibles
ıt la source de la chaleur, il est clair
les différentes parties d'une flamme ne
raient être uniformément chaudes, car
ygène de l'air ambiant ne peut pas les
indre également. Les parties périphé-
ıes d'une flamme sont les plus chaudes;
s sont enveloppées par l'air, elles sont
iége de la combustion. De là, la chaleur
onne, non-seulement au dehors, mais
si à l'intérieur de la flamme, et produit
phénomènes dignes d'intérêt.

ı cet égard, il est intéressant d'analyser
flamme, c'est-à-dire de la considérer
ıs les diverses parties qui la composent.
nons pour exemple la flamme d'une
ıgie. Nous constatons facilement qu'elle
sente trois couches distinctes, savoir
. 89) :

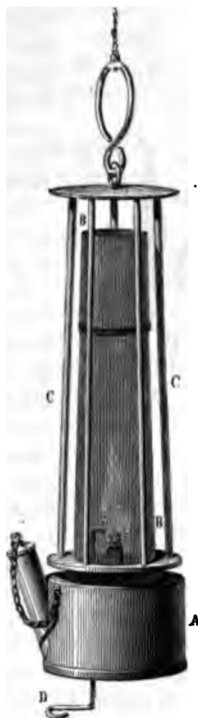


Fig. 88.

1° Une partie centrale, sombre, *a*, qui entoure la mèche. C'est ce
on nomme le cône obscure de la flamme; la température y est
ı élevée.

2° Une partie lumineuse *bb'*, qui enveloppe la partie sombre. C'est
siége de la lumière.

3° Une enveloppe extérieure, mince, *cc'*, peu colorée, jaune vers
sommet en *c*, bleuâtre vers la base en *dd*. C'est le siége de la
aleur.

Il est facile de se rendre compte de ces divers phénomènes. La bougie fond par la chaleur de la flamme, et le liquide attiré dans la mèche par la capillarité arrive au sommet incandescent. Là il se décompose en donnant des gaz et des vapeurs riches en carbone et en hydrogène, et qui s'élèvent autour de la mèche, formant un cône irrégulier. Les produits gazeux qui le constituent n'offrent point la même composition partout. Ils ont été séparés et analysés par M. H. Sainte-Claire Deville, à l'aide de procédés fort ingénieux.



Fig. 89.

Le cône obscur est formé par les produits gazeux qui tiennent du charbon très-divisé en suspension et qui ne sont point arrivés à l'incandescence.

Ils s'échauffent en arrivant dans les parties plus centrales de la flamme. Là le charbon, formé par la décomposition des gaz riches en carbone, est porté à une vive incandescence, mais il ne brûle complétement que lorsqu'il arrive dans l'enveloppe extérieure, où l'oxygène est en excès. Une expérience très-simple nous montrera que la partie la plus lumineuse de la flamme tient en suspension du carbone très-divisé et incandescent. Écrasons-la avec une soucoupe de porcelaine : le charbon s'attachera à cette dernière sous forme de suie. C'est précisément ce carbone solide et incandescent qui donne de l'éclat à la flamme. La flamme de l'hydrogène, qui ne renferme que des produits gazeux, est pâle. Dans l'expérience de la lumière de Drummond, elle répand une vive clarté, parce qu'un corps solide, la chaux, s'y trouve porté à une vive incandescence. Lorsque le charbon ainsi suspendu dans une flamme est en excès, par rapport à l'oxygène, il est incomplétement brûlé et est entraîné dans l'air. On dit alors que la flamme fume.

A la base du cône, on rencontre de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène protocarboné, premiers produits de la décomposition de la bougie. Ils brûlent au contact de l'air en *dd*, avec une flamme bleuâtre.

D'après des expériences récentes, la densité des gaz qui brûlent n'est pas sans influence sur l'éclat de la flamme. Celle de l'hydrogène s'illumine lorsqu'on fait brûler ce gaz fortement comprimé *(Frankland.)*

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES MÉTALLOÏDES. THÉORIE DE L'ATOMICITÉ.

›rès avoir terminé l'étude des corps qu'on désigne sous le nom ıétalloïdes, déduisons des faits acquis quelques conséquences :rales. Ce temps d'arrêt nous permettra à la fois de dominer le ɑp que nous venons de parcourir et de poser des jalons pour la e qui nous reste à suivre.

:s corps simples que nous avons étudiés ne sont point sembla- quant à leur aptitude à entrer en combinaison et quant à la ıe générale de leurs composés. A cet égard, nous avons constaté e eux des analogies et des différences qui sont devenues la d'une classification rationnelle. A l'exemple de M. Dumas, nous ıvons distribués en familles ou groupes, réunissant dans le ıe groupe ceux qui se rapprochent par leurs fonctions chimi- ;. Cette raison nous a porté à séparer le bore du silicium et du ›one, ces corps étant dissemblables, en ce qui concerne la com- tion de leurs combinaisons. Les groupes ainsi formés sont les ants :

HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	BORE	SILICIUM
—	SOUFRE	PHOSPHORE		CARBONE
FLUOR	SÉLÉNIUM	ARSENIC		
CHLORE	TELLURE	ANTIMOINE		
BROME				
IODE				

›ur nous rendre compte des fonctions chimiques de tous ces ›s, c'est-à-dire du rôle qu'ils jouent dans les combinaisons, ›idérons, en premier lieu, leurs composés hydrogénés. Nous ıs les séries suivantes :

HH Hydrogène.	H^2O Eau.	H^3Az Ammoniaque.	H^4Si Hydrogène silicié.
HCl Acide chlorhydrique.	H^2S Hydrogène sulfuré.	H^3Ph Hydrogène phosphoré.	H^4C Hydrogène proto-carboné.
HBr Acide bromhydrique.	H^2Se Hydrogène sélénié.	H^3As Hydrogène arsénié.	»
HI Acide iodhydrique.	H^2Te Hydrogène tellurié.	H^3Sb Hydrogène antimonié.	»
HFl Acide fluorhydrique.			

On voit que les groupes précédemment établis sont caractérisés par la composition des combinaisons hydrogénées. Tandis que les corps du premier groupe s'unissent à l'hydrogène atome par atome, ceux du second groupe prennent deux atomes d'hydrogène, ceux du troisième en prennent trois, ceux du quatrième en prennent quatre pour former des combinaisons hydrogénées. Nous en tirons cette conséquence que les atomes de ces métalloïdes sont loin d'être équivalents en ce qui concerne leur puissance de combinaison pour l'hydrogène.

Les atomes du chlore, du brome, de l'iode, s'équivalent entre eux, sous ce rapport, car chacun d'eux s'unit à 1 atome d'hydrogène.

Les atomes de l'oxygène, du soufre, etc., s'équivalent entre eux, car chacun d'eux se combine avec deux atomes d'hydrogène.

Les atomes de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, s'équivalent entre eux, car chacun d'eux s'unit à trois atomes d'hydrogène.

Enfin les atomes du silicium et du carbone s'équivalent entre eux, car chacun d'eux peut s'unir à quatre atomes d'hydrogène.

Mais il est évident, d'un autre côté, que les atomes du chlore, de l'oxygène, de l'azote, du carbone, ne sont pas équivalents entre eux, en ce qui concerne leur pouvoir de combinaison pour l'hydrogène, puisqu'ils s'unissent à un nombre différent d'atomes de ce corps. A cet égard on peut dire que

1 atome de chlore	équivaut à	1 atome	d'hydrogène,
1 atome d'oxygène	—	2 atomes	—
1 atome d'azote	—	3 atomes	—
1 atome de carbone	—	4 atomes	—

On le voit, la force de combinaison qui réside dans les atomes de ces corps simples et qui fait qu'ils attirent les atomes d'hydrogène, est évidemment inégale. Abstraction faite de son intensité, cette force s'exerce à des degrés divers, car elle parvient à annexer à 1 atome de chlore, d'oxygène, d'azote, de carbone, 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène.

Ce nombre d'atomes d'hydrogène mesure le degré de cette force qui réside dans les atomes, de cette puissance de combinaison qu'ils exercent les uns à l'égard des autres. Nous dirons donc, résumant ce qui précède, que

Les atomes du chlore et de ses congénères sont		*monoatomiques.*
Les atomes de l'oxygène.	id.	*diatomiques.*
Les atomes de l'azote.	id.	*triatomiques.*
Les atomes de carbone.	id.	*tétratomiques.*

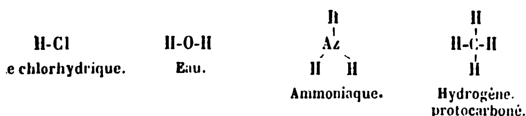
nommons *atomicité* la force ou puissance de combinaison ide dans les atomes, et qui s'exerce d'une manière si diffé-uivant la nature de ces atomes. En effet, elle se manifeste à rés divers ; elle est simple ou multiple, et si nous la consi-dans son premier degré, nous dirons que dans chaque atome re, et dans chaque atome d'hydrogène, il réside une force re le premier vers le second et qui se neutralise par le fait prochement des deux atomes. Cette force n'est autre que é dans sa manifestation la plus simple : elle représente en e sorte une unité d'affinité, et dans la combinaison du chlore ıydrogène deux de ces forces se neutralisent, deux unités té ou atomicités sont échangées.

complexe est la force qui réside dans un atome d'oxy-Elle est capable d'attirer deux atomes d'hydrogène. Elle ente le second degré de l'affinité, et nous pouvons dire ns chaque atome d'oxygène résident deux atomicités, qui tisfaites et échangées lorsque cet atome attire deux atomes ogène. Par le fait de cette combinaison, il y a donc échange omicités.

suivant ce raisonnement, nous dirons qu'une triple puissance ıbinaison est à l'œuvre dans un atome d'azote lorsque cet attire 3 atomes d'hydrogène, et que, dans cette combinaison, icités sont échangées.

ı que le carbone tétratomique est pourvu de 4 atomicités qui ıtisfaites par les 4 atomicités qui résident dans 4 atomes ogène.

ous représentons par un trait d'union cette neutralisation que ou cet échange de deux atomicités, nous aurons les for-suivantes :



oit que, dans les formules de l'eau, de l'ammoniaque, de gène protocarboné, les éléments polyatomiques, oxygène, carbone, constituent en quelque sorte le noyau autour duquel res atomes se groupent avec symétrie.

rand nombre d'autres *corps* possèdent la même constitution

que les précédents. Il est évident, en effet, *que dans ceux-ci n[ous] pouvons substituer à un élément donné un autre élément de mê[me] atomicité*, sans troubler l'équilibre des atomicités.

De fait, si nous supposons le chlore, l'oxygène, l'azote, le carbo[ne] remplacés par des éléments d'atomicité égale, nous aurons les séri[es] des composés hydrogénés que nous avons considérées page 9[..] Tous les corps qui en font partie appartiennent au *même type*. [Ils] renferment, dans le même nombre d'éléments, un nombre é[gal] d'atomicités.

Conformément au principe de substitution énoncé plus haut, [il] est évident que dans les composés hydrogénés dont il s'agit, no[us] pouvons supposer l'hydrogène remplacé par un autre élément m[o]noatomique, sans que les composés ainsi formés cessent d'appa[r]tenir aux types primitifs.

A ce point de vue, un grand nombre de corps possèdent la mêm[e] constitution, la même structure moléculaire que l'acide chlorhydr[i]que, l'eau, l'ammoniaque, l'hydrogène protocarboné. Tels sont ce[ux] dont les noms sont inscrits au tableau suivant, dans la même co[]lonne verticale.

<table>
<tr><th>TYPE HCl</th><th>TYPE H^2O</th><th>TYPE H^3Az</th><th>TYPE H^4</th></tr>
<tr><td>Cl-Cl
Chlore libre.</td><td>H-O-H
Eau.</td><td>K
|
Az
/ \
H H
Amidure
de potassium.</td><td>Cl
|
Cl-C-Cl
|
Cl
Tétrachlorure
de carbone.</td></tr>
<tr><td>K-Cl
Chlorure
de potassium.</td><td>Cl-O-Cl
Anhydride
hypochloreux.</td><td>Cl
|
Ph
/ \
Cl Cl
Trichlorure
de phosphore.</td><td>Cl
|
Cl-Si-Cl
|
Cl
Chlorure
de silicium.</td></tr>
<tr><td>K-I
Iodure
de potassium.</td><td>H-O-K
Hydrate
de potassium</td><td>Cl
|
Sb
/ \
Cl Cl
Trichlorure
d'antimoine.</td><td>H
|
H-Si-H
|
H
Hydrogène
silicié.</td></tr>
<tr><td>Ag-I
Iodure
d'argent.</td><td>Ag-O-Ag
Oxyde
d'argent.</td><td></td><td></td></tr>
</table>

Tous ces corps appartiennent aux types HCl, H^2O, H^3Az, H^4C dont les trois premiers ont été établis par Gerhardt et qui ont leur raison d'être dans l'atomicité des corps simples, c'est-à-dire dans leur puissance de combinaison mesurée, dans les cas présents, par *le nombre* des atomes d'hydrogène qui y sont combinés.

ɔn atome d'oxygène vaut deux atomes d'hydrogène ou 2 atomes chlore. Aussi pouvons-nous remplacer, dans les combinaisons :cédentes, 2 atomes de chlore par un atome d'oxygène sans que juilibre des atomicités soit troublé. Ainsi aux chlorures $SiCl^4$, CCl^4 respondent les oxydes SiO^2, CO^2 qui appartiennent au même type. ; 4 atomicités qui résident dans un atome de silicium ou dans un ıme de carbone sont saturés par les 4 atomicités qui résident dans ıtomes d'oxygène.

Les trichlorures de phosphore $PhCl^3$ et d'antimoine $SbCl^3$ inscrits tableau précédent donnent lieu à une remarque importante : ils sont point saturés de chlore et donnent, en absorbant deux ɔmes de ce corps, les pentachlorures


$PhCl^5$ et $SbCl^5$.

Ainsi, tandis que le phosphore épuise sa puissance de combinaison ɹur l'hydrogène en fixant 3 atomes de cet élément dans PhH^3, il épuise son pouvoir de combinaison pour le chlore que lorsqu'il en fixé 5 atomes : s'il joue, dans l'hydrogène phosphoré ou dans le ichlorure de phosphore, le rôle d'un élément triatomique, il est ɜntatomique dans le pentachlorure.

Il résulte de ces faits qu'il est souvent difficile de mesurer d'une ıanière absolue la puissance de combinaison qui réside dans un tome; car cette puissance varie suivant la nature des éléments sur esquels elle s'exerce. L'affinité est une force élective. Un élément lonné n'attire pas tous les autres avec une égale facilité ; il semble ɜn choisir quelques-uns de préférence, en négliger d'autres. Avec :elui-ci il forme une seule combinaison ; avec cet autre, il en donne ılusieurs.

L'azote forme avec l'hydrogène une seule combinaison, l'ammoıiaque AzH^3, qui ne peut plus fixer de nouveaux atomes d'hydro-ɜène. Saturé d'hydrogène dans l'ammoniaque, il ne manifeste, vis--vis de cet élément, que trois atomicités. Mais présentez à l'ammoniaque un corps autre que l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, ar exemple, elle s'y combinera pour former du chlorhydrate 'ammoniaque ou chlorure d'ammonium. Si sa force de combinaiɔn est épuisée pour l'hydrogène HH, elle ne l'est point pour l'hy-rogène uni au chlore HCl. Ainsi un atome d'azote possède d'autres finités que celles qu'il manifeste pour l'hydrogène dans l'ammoaque. Si l'azote est triatomique dans l'ammoniaque, parce qu'il

est uni à 3 atomes monoatomiques, il se comporte comme un élément pentatomique dans le chlorure d'ammonium.

Nous pouvons exprimer le rôle que jouent les éléments polyatomiques dans les combinaisons par des accents, qui marquent le degré de l'atomicité. On comprend le sens des formules suivantes :

$\overset{\prime\prime}{O}H^2$	$\overset{\prime\prime\prime}{Az}H^3$	$\overset{v}{Az}H^4Cl$	$\overset{\prime\prime\prime}{Ph}Cl^3$	$\overset{v}{Ph}Cl^5$	$\overset{iv}{C}O^2$
Eau.	Ammoniaque.	Chlorhydrate d'ammoniaque.	Trichlorure de phosphore.	Pentachlorure de phosphore.	Acide carbonique.

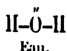
Dans ces combinaisons, nous l'avons fait remarquer plus haut, les éléments polyatomiques forment en quelque sorte le noyau autour duquel d'autres éléments viennent se grouper. C'est là une notion importante, puisqu'elle nous conduit à déterminer la *constitution* des molécules, c'est-à-dire le groupement des atomes dans ces dernières. Seules, les considérations que nous venons de présenter sur le rôle des éléments dans les combinaisons permettent d'aborder cette grande question ; seules, elles conduisent à établir les rapports qui existent entre les atomes dans les combinaisons, à déterminer leurs positions relatives, à dévoiler, en un mot, la *structure moléculaire*.

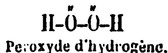
Les développements suivants montreront qu'il en est ainsi.

Reprenons quelques-unes des combinaisons citées plus haut et que nous avons prises pour types.

Dans l'eau, l'oxygène diatomique fixe 2 atomes d'hydrogène. Un atome d'oxygène peut fixer deux éléments monoatomiques quelconques, formant ainsi des combinaisons appartenant au même type que l'eau ; mais il ne saurait annexer en même temps un élément monoatomique et un élément diatomique. En d'autres termes, nous pouvons supposer un atome d'hydrogène de l'eau remplacé par un atome de chlore, de brome, d'iode, de potassium, mais non par un atome d'oxygène, et, si un second atome de ce dernier élément venait à se souder à l'oxygène de l'eau, on voit qu'il resterait une affinité libre qui pourrait être satisfaite par de l'hydrogène.

Il en résulterait du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.


Eau.

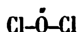

Peroxyde d'hydrogène.

Nous en tirons cette conséquence que, dans le peroxyde d'hydrogène, les deux atomes d'oxygène sont en rapport l'un avec l'autre;

n se soudant, ils perdent chacun une atomicité, les deux autres tant satisfaites par de l'hydrogène.

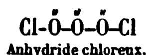
Les mêmes considérations sont applicables aux composés oxygéés du chlore.

L'anhydride hypochloreux étant

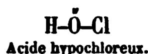


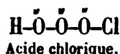
n peut intercaler entre les deux atomes de chlore deux atomes 'oxygène ou un plus grand nombre qui, se soudant l'un à l'autre, rment ainsi une chaîne dont les extrémités libres sont occupées ır les atomes de chlore.


Anhydride hypochloreux.


Anhydride chloreux.

On a de même pour les acides du chlore :


Acide hypochloreux.

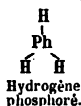

Acide chlorique.

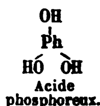
On voit que, dans ces composés, tous les atomes d'oxygène sont rapport les uns avec les autres. Ces atomes forment en quelque :te un chapelet ou une chaîne dont les deux bouts sont occupés r des atomes monoatomiques. Ces derniers ne peuvent plus fixer utres éléments. La chaîne présente donc deux extrémités : elle t ouverte.

Sans vouloir étendre ces considérations, choisissons un dernier mple.

lans l'hydrogène phosphoré, un atome de phosphore est uni atomes d'hydrogène : il ne manifeste que 3 atomicités, Ces 3 atoités ne sauraient neutraliser celles qui résident dans 3 atomes ygène diatomique, puisque ceux-ci sont en possession de 6 atoités. Si donc 3 atomes d'oxygène diatomique étaient unis à un atome de phosphore triatomique, il est clair que 3 affinités dereraient libres dans les 3 atomes d'oxygène. Dans l'acide phos-'eux PhO^3H^3, ces trois affinités sont satisfaites par 3 atomes drogène. Nous pouvons supposer que dans la molécule de ce posé le phosphore forme le noyau autour duquel viennent se per les 3 atomes d'oxygène, chacun de ceux-ci étant rivé, de côté, à un atome d'hydrogène.

Ce groupement atomique est indiqué dans les formules suiva


Hydrogène phosphoré.


Acide phosphoreux.

Cet hydrogène, uni à l'oxygène dans tous les acides oxygé joue invariablement le même rôle : il sature une atomicité den libre dans un atome d'oxygène. Cet oxygène ainsi uni à un d'hydrogène a perdu une de ses atomicités, par le fait de cette c naison ; il en conserve une dans le groupe OH, qui représe quelque sorte de l'eau, moins de l'hydrogène.

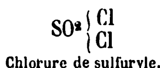


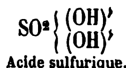
On peut nommer ce groupe oxhydryle, et l'on voit qu'il peu le rôle d'un élément monoatomique, car il conserve une atc libre. Il peut donc remplacer un élément monoatomique, t l'hydrogène ou le chlore. De fait, il joue un rôle important d constitution des acides.

Et si nous reportons notre attention sur les exemples qu venons de discuter, nous remarquerons que c'est cet oxh qui, en se fixant sur un élément ou sur un groupe d'él acidifiables, les constitue à l'état d'acides. A ce point de vue, hypochloreux est formé par la fixation de l'oxhydryle sur un de chlore.


Acide hypochloreux.

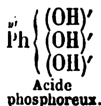
L'acide sulfurique est formé par la fixation de deux groupe dryles sur l'anhydride sulfureux et représente en quelque s chlorure de sulfuryle dans lequel les deux atomes de chlore s remplacés par deux groupes oxhydryles.


Chlorure de sulfuryle.

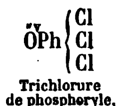

Acide sulfurique.

L'acide phosphoreux est formé par la fixation de 3 oxhydryles sur un atome de phosphore.

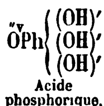

Trichlorure de phosphore.


Acide phosphoreux.

Enfin l'acide phosphorique résulte de la fixation de 3 groupes oxhydryles sur le phosphore déjà uni à de l'oxygène (phosphoryle).



Trichlorure de phosphoryle.



Acide phosphorique.

Tels sont, d'après la théorie de l'atomicité, les rapports qui existent entre les atomes dans quelques acides ; telle est, en d'autres termes, la constitution de ces derniers. Nous bornerons là ces considérations. Il serait très-facile de les étendre à d'autres corps ; mais les exemples que nous avons choisis suffisent pour montrer quelle importance acquiert la notion de l'atomicité, lorsqu'on l'applique à découvrir et à définir le rôle que joue chaque élément dans un composé donné. En supposant connue la puissance de combinaison du chlore, de l'oxygène, du soufre, du phosphore, nous avons pu suivre ces corps dans leurs combinaisons les plus importantes, nous les avons montrés attirant et groupant autour d'eux d'autres éléments. Nous avons pénétré ainsi la structure atomique des molécules, nous avons élevé en quelque sorte l'édifice moléculaire. Gardons-nous cependant d'envisager les formules précédentes comme représentant réellement les positions des atomes dans l'espace. Leur unique objet est de montrer les points d'attache de l'affinité et par conséquent les rapports mutuels entre les atomes.

MÉTAUX

Les métaux sont des corps simples, bons conducteurs de la cha-leur et de l'électricité et doués d'un éclat particulier qu'on nomm métallique. Cette définition, on le voit, repose sur des caractè physiques plutôt que sur des propriétés chimiques. Elle est pe satisfaisante, et manque de rigueur, car elle s'applique à des corp que l'on peut à bon droit ranger parmi les métalloïdes. Tel e l'antimoine, que nous avons déjà décrit; tel est le bismuth, qu' devrait ranger à côté de l'antimoine. De fait, la distinction ent les métaux et les métalloïdes n'est pas assez tranchée pour qu' puisse marquer sûrement la limite qui sépare ces deux classes corps simples.

Propriétés physiques des métaux. — Elles sont résumée dans le tableau de la page 245.

Mais il est nécessaire de compléter par quelques développements les indications qu'il nous donne.

Les métaux sont opaques; pourtant leur opacité n'est pas absolue. Interposez entre l'œil et le jour une feuille d'or battu, serrée entre deux lames de verre, elle laissera passer une lumière verte.

Cet or possède un éclat brillant et une couleur d'un jaune fauve. Il peut perdre son éclat, lorsqu'il est réduit en une poussiè très-ténue. Mais il suffit de frotter cette poussière avec un corp dur, de l'écraser dans un mortier en agate ou sur le brunissoi pour lui rendre, avec un certain degré de cohésion, son éclat parti-culier.

Il en est ainsi de tous les métaux. Un très-grand état de division leur fait perdre leur éclat métallique; le frottement sur le brunis-*soir le leur* restitue.

DENSITÉ.	POINTS DE FUSION.	CONDUCTIBILITÉ POUR LA CHALEUR.	CAPACITÉ CALORIFIQUE.	MALLÉABILITÉ AU LAMINOIR.	DUCTILITÉ A LA FILIÈRE.	TÉNACITÉ EXPRIMÉE PAR LE NOMBRE DE KILOGRAMMES NÉCESSAIRES POUR ROMPRE UN FIL DE 2 MILLIM. DE DIAMÈTRE.	DURETÉ.
						kil.	
Platine fort écroui 23,00	Mercure. . . — 39°	Argent. . 1000	Potassium. . 0,1691	Or.	Or.	Fer. . . . 249,659	Chrome. raye le verre.
Platine fondu. . . 21,13	Potassium. . + 62°3	Cuivre. . 736	Fer. 0,1138	Argent.	Argent.	Cuivre. . 137,399	Nickel. . . } Rayés par le verre.
Osmium. 21,4	Sodium. . . . . 95°6	Or. . . . 532	Nickel. 0,1036	Aluminium.	Platine.	Platine. . 124,690	Cobalt. . . .
Or fondu. 19,33	Étain. . . . . . . 229°	Zinc. . . 193	Cobalt. 0,1070	Cuivre.	Aluminium.	Argent. . 85,062	Fer. . . . .
Mercure sol. à 42°. 14,40	Bismuth. . . . . 264°	Étain. . . 145	Zinc. 0,0955	Étain.	Fer.	Or. 68,216	Antimoine.
Mercure liq. à 0°. 13,59	Plomb. . . . . . 335°	Fer. . . . 119	Cuivre. . . . 0,0951	Platine.	Nickel.	Zinc. . . . 49,790	Zinc . . . .
Palladium. 11,80	Cadmium. . . . 360°	Plomb. . 85	Palladium. . 0,0593	Plomb.	Cuivre.	Nickel. . . 47,676	
Plomb fondu . . . 11,33	Zinc. . . . . . . 410°	Platine. 84	Cadmium. . . 0,0562	Zinc.	Zinc.	Étain. . . 13,740	Palladium. } Rayés par le carbonate de chaux.
Argent fondu. . . 10,57	Antimoine. . . . 430°	Bismuth 18	Étain. 0,0562	Fer.	Étain.	Plomb. . 9,535	Platine. . .
Bismuth fondu. . . 9,82	Aluminium, vers. . . . . 750°		Argent. 0,0570	Nickel.	Plomb.		Cuivre. . .
Nickel. 8,82	Argent, vers. . 1000° (rouge vif).		Antimoine. . 0,0508				Or. . . . . .
Cuivre fondu. . . . 8,79	Cuivre, vers. . 1100°		Mercure. . . . 0,0333				Argent. . .
Cadmium. 8,60	Or, vers. . . . . 1250°		Or. 0,0324				Bismuth . .
Cobalt fondu. . . . 8,79	Fonte, vers. . . 1250°		Platine. . . . 0,0324				Cadmium. .
Fer en barres. . . 7,79	Fer doux, vers. 1500° (rouge blanc).		Plomb. 0,0314				Étain. . . .
Fer fondu. 7,23	Nickel et cobalt, vers. . 1600°						Plomb, rayé par l'ongle.
Étain fondu. 7,29	Platine, vers. . 2000°						Potassium. } Mous à la temp. ordin.
Manganèse. 7,20	Iridium, vers. . 2500°						Sodium. . .
Chrome. 7,01							Mercure, liquide à la températ. ordinaire.
Zinc fondu. 6,86							
Antimoine. 6,71							
Aluminium. 2,53							
Sodium. 0,970							
Potassium. 0,865							
Lithium. 0,59							

La couleur jaune fauve n'est pas la couleur propre de l'or : les rayons qu'il renvoie à l'œil y arrivent après avoir subi une seule réflexion. Si on les fait tomber sur de nouvelles surfaces d'or polies, après 10 réflexions successives, le métal se colorera en rouge vif. Dans les mêmes circonstances, le cuivre paraîtra rouge écarlate, le zinc bleu indigo, le fer violet, l'argent jaune pur. (B. Prévost.)

La plupart des métaux peuvent cristalliser. Le bismuth en offre l'exemple le plus remarquable. Qu'on fonde quelques kilogrammes de ce métal purifié et qu'on laisse refroidir lentement la masse liquide : le métal va se solidifier d'abord au contact des parois du vase et à la surface, là où il se refroidit davantage. Si l'on perce, au bout de quelque temps, la croûte qui recouvre le métal encore liquide, et qu'on laisse écouler celui-ci, tout l'intérieur du vase se trouve rempli de magnifiques cristaux, en trémies pyramidales, offrant les teintes irisées les plus vives.

D'autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, l'antimoine, l'étain, l'argent, l'or peuvent cristalliser dans certaines circonstances. La nature nous en offre quelques-uns à l'état cristallin.

On nomme *malléables* les métaux susceptibles de s'étendre en lames minces sous le choc du marteau ou sous la pression du laminoir (*fig.* 90). AA sont deux cylindres en acier capables de se mou-

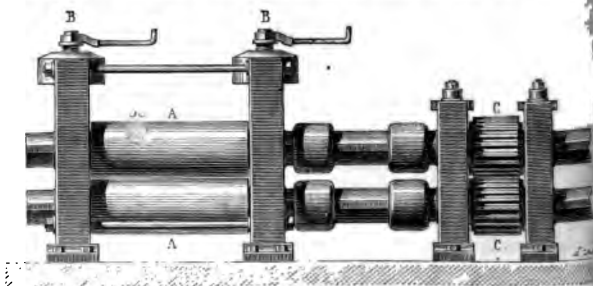


Fig. 90.

voir autour de leur axe, en sens inverse l'un de l'autre. Si l'on engage entre eux une plaque de métal d'une certaine épaisseur, ils vont l'entrainer dans leur marche et la lame amincie sortira de l'autre côté avec une épaisseur égale à l'écartement des cylindres. En dimi-

t progressivement cet écartement à l'aide des vis BB, on réduit us en plus l'épaisseur de la lame.

qualifie de *ductiles* les métaux qui se laissent tirer en fils. ration s'exécute dans une machine représentée (*fig.* 91). une plaque d'acier fondu *ff*, enchâssée dans les montants ui sont eux-mêmes solidement fixés sur un banc. La plaque

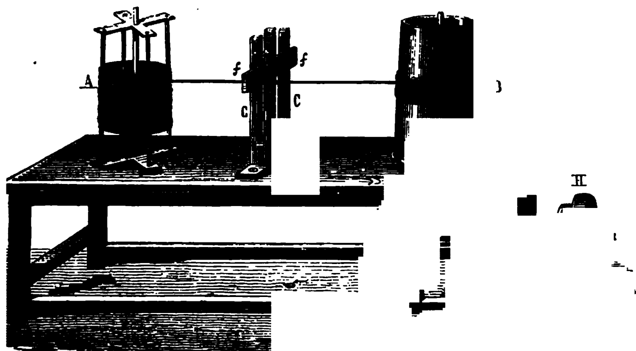


Fig. 91.

ière est percée d'une série de trous de plus en plus petits. Au de la filière, le fil, qui se déroule du dévidoir A, vient s'en- r autour de la bobine B qui est mise en mouvement par un ır.

ır qu'un métal puisse se tirer en fils fins, il faut qu'il offre ertaine résistance à la rupture. C'est ce qui constitue la *téna-* On la mesure en suspendant des poids à l'extrémité de fils liques d'un même diamètre. Le fer est le plus tenace des ıx.

s les métaux sont fusibles. Quelques-uns sont volatils et peuvent listillés. Parmi ces derniers on remarque le mercure, le potas- le sodium, le zinc, le cadmium.

opriétés chimiques des métaux. — Les métaux se com- t entre eux et avec les métalloïdes. L'énergie avec laquelle ces naisons s'effectuent est très-variable. En général les métaux des affinités les plus fortes sont ceux qu'on nomme alcalins qu'on les retire des alcalis. Tels sont le potassium et le ı.

Tous les métaux s'unissent directement au chlore. Les chlorures ainsi formés ne possèdent pas tous la même composition : ils renferment pour un atome de métal un nombre inégal d'atomes de chlore.

Pareille remarque s'applique aux oxydes, aux sulfures formés par l'union de l'oxygène ou du soufre avec les métaux. La puissance de combinaison de ces derniers pour le chlore, l'oxygène, le soufre, etc., est donc loin d'être la même. En d'autres termes, les atomes des métaux peuvent attirer un nombre inégal d'atomes de chlore, d'oxygène, etc. : d'où il suit que la composition atomique des corps ainsi formés est différente. Si l'on compare les métaux, sous ce rapport, on constate entre eux des analogies, ou des différences, qui peuvent devenir la base d'une classification naturelle. On réunit dans un même groupe les métaux qui forment des composés analogues par leur constitution atomique. Ces principes sont ceux qui nous ont guidés naguère dans la classification des métalloïdes. Nous essayerons de les appliquer aux métaux, dès que nous aurons acquis une connaissance générale de leurs composés.

Thenard avait fondé autrefois une classification des métaux, non pas sur leur puissance de combinaison considérée d'une manière générale, mais sur l'énergie variable de leur affinité pour l'oxygène. Il avait mesuré cette affinité :

1° Par la facilité plus ou moins grande avec laquelle les métaux attirent, à diverses températures, l'oxygène libre ;

2° Par la difficulté avec laquelle les oxydes, une fois formés, abandonnent de nouveau leur oxygène ;

3° Par l'énergie plus ou moins grande avec laquelle les métaux décomposent l'eau.

Se fondant sur ces principes, Thenard avait partagé les métaux en 6 classes.

On ne peut nier que cette classification ne présente de grands avantages au point de vue pratique ; mais, d'un autre côté, elle méconnaît, dans un grand nombre de cas, les analogies les mieux constatées. Elle est à la classification naturelle, fondée sur un ensemble de caractères, ce que la méthode de Linné est à la méthode naturelle de Jussieu.

État naturel et extraction des métaux. — La nature nous offre certains métaux libres de toute combinaison. C'est ainsi que *l'or*, *l'argent*, le cuivre, le bismuth se rencontrent à l'état natif.

Plus souvent les métaux sont combinés avec l'oxygène, avec le ɪufre ou avec d'autres métalloïdes. Les sulfures naturels sont ɔmbreux et abondants : ceux d'argent, de cuivre, de mercure, de omb, de zinc, constituent les minerais les plus ordinaires dont on :trait ces métaux.

Le fer et l'étain se retirent de leurs oxydes, qu'on rencontre dans nature.

Souvent les métaux sont engagés dans des combinaisons salines. n les trouve à l'état de chlorures, de carbonates, de sulfates, de ɪosphates, de silicates.

Nous ne pouvons indiquer ici que d'une manière très-générale s méthodes à l'aide desquelles on parvient à extraire les métaux de urs combinaisons.

S'agit-il de retirer un métal de son oxyde, on réduit celui-ci par charbon à une haute température.

Si le minerai est un sulfure, on commence par le griller, c'est-à-re par le chauffer au contact de l'air. L'oxygène de l'air se porte ors et sur le soufre, qui se dégage à l'état de gaz sulfureux, et sur métal qui reste à l'état d'oxyde ; on réduit ensuite ce dernier par charbon.

On retire quelquefois les métaux de leurs chlorures, en chauffant ux-ci avec du sodium, qui s'empare du chlore pour former du ılorure de sodium.

ALLIAGES.

On nomme *alliages* les combinaisons des métaux entre eux, *amal-ɪmes* les alliages formés par le mercure. Ces combinaisons déga-nt de la chaleur au moment où elles se forment.

Expérience. Je chauffe du mercure dans un creuset et j'y pro-tte un morceau de sodium; celui-ci se dissout instantanément, faisant entendre un sifflement, indice d'un dégagement de aleur.

En employant des proportions convenables de mercure et de so-ım, on peut obtenir l'alliage en cristaux, qui possèdent une com-sition définie.

On connaît des combinaisons cristallines de zinc et d'antimoine. plus intéressante Sb^2Zn^3 renferme 2 atomes d'antimoine pour 3 ɪmes de zinc.

Le plus souvent, il faut le dire, les alliages n'offrent pas les caractères de composés définis. Les métaux semblent s'allier en toutes proportions, pour former des mélanges plus ou moins homogènes; mais ce n'est là qu'une apparence, et l'on doit admettre, dans un tel mélange, l'existence d'un ou de plusieurs composés définis, qui se sont dissous les uns dans les autres, ou qui restent mêlés à l'excès de l'un des métaux. Tout cela peut former une masse sensiblement homogène, surtout lorsque le mélange fondu a été en quelque sorte surpris par le refroidissement. Mais que ce dernier soit lent, il peut arriver que les composés définis les moins fusibles se séparent du liquide sous forme cristalline, prenant l'avance en quelque sorte sur les composés les plus fusibles qui demeurent encore liquides. Un tel *départ* se fait souvent dans les alliages fondus en grande masse et soumis à un refroidissement lent. On le nomme *liquation*, et l'on conçoit que les alliages ainsi refroidis soient loin de présenter, après leur solidification définitive, une composition homogène.

Réciproquement lorsqu'on réchauffe lentement une masse formée par un mélange de métaux et d'alliages, le plus fusible peut prendre l'état liquide et se séparer avant les autres.

Ajoutons que, dans les arts, on tire parti de cette inégalité des points de fusion des divers composés définis qui peuvent exister dans un alliage.

Les alliages sont toujours plus fusibles que le plus fusible des métaux composants.

On connaît un alliage fusible entre 66° et 71°; il est formé de :

Cadmium.	1 à 2 parties.
Étain.	2 parties.
Plomb..	4 parties.
Bismuth..	7 à 8 parties.

C'est l'alliage de Wood. L'alliage fusible de d'Arcet est formé de :

Bismuth..	8 parties.
Plomb.	5 parties.
Étain.	3 parties.

Il fond à 94°,5.

Le tableau suivant donne la composition des principaux alliages.

Monnaie d'or française	Or	900
	Cuivre	100
Vaisselle et bijouterie d'or	Or	750 à 920
	Cuivre	250 à 80
Monnaie d'argent française (ancienne)	Argent	900
	Cuivre	100
— — — (nouvelle)	Argent	835
	Cuivre	165
Vaisselle d'argent	Argent	950
	Cuivre	50
Bijoux d'argent	Argent	800
	Cuivre	200
Bronze monétaire et des médailles	Cuivre	93,5 à 95
	Étain	6 à 4
	Zinc	0,5 à 1
Bronze de canon	Cuivre	100
	Étain	10
Métal des tamtams et des cymbales	Cuivre	80
	Étain	20
Métal des cloches	Cuivre	78
	Étain	22
Métal des télescopes	Cuivre	67
	Étain	33
Bronze d'aluminium	Cuivre	90 à 95
	Aluminium	10 à 5
Chrysocale	Cuivre	90
	Zinc	10
Laiton	Cuivre	65
	Zinc	35
Maillechort	Cuivre	50
	Zinc	25
	Nickel	25
Caractères d'imprimerie	Plomb	80
	Antimoine	20
Métal anglais	Étain	100
	Antimoine	8
	Bismuth	1
	Cuivre	4
Vaisselle et robinets d'étain	Étain	92
	Plomb	8
Mesures pour les liquides	Étain	82
	Plomb	18
Soudure des plombiers	Étain	66
	Plomb	33

OXYDES ET HYDRATES MÉTALLIQUES.

Formation des oxydes. — Les métaux attirent l'oxygène avec une énergie très-inégale. Exposés à l'air, un grand nombre d'entre eux s'oxydent à une température plus ou moins élevée. Il importe de distinguer, à cet égard, l'action de l'air sec de celle de l'air humide.

Seul, le potassium attire l'oxygène sec à la température ordinaire. Tous les autres métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, ne se convertissent en oxydes, au contact de l'air, qu'à une température élevée. Le plomb en fusion attire l'oxygène. Le mercure s'oxyde vers 350°, le cuivre au rouge sombre.

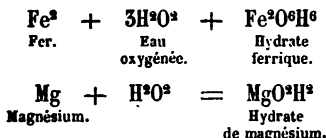
Souvent cette combinaison se fait avec dégagement de chaleur lumineuse. Nous savons que le fer brûle dans l'oxygène, mais qu'il faut préalablement le porter au rouge pour que cette combustion puisse s'effectuer.

Expérience. Voici pourtant du fer qui prend feu, à la température ordinaire, dès qu'il a le contact de l'atmosphère. Chaque parcelle de cette poudre noire que je lance dans l'air devient une vive étincelle; c'est du fer pyrophorique ; nous l'avons obtenu en réduisant l'oxyde de fer par l'hydrogène à une température peu élevée. L'état de division du métal favorise donc l'oxydation.

Tout le monde sait qu'une lame de fer conserve indéfiniment son brillant dans un air sec; mais qu'on dépose sur cette lame une goutte d'eau, ou qu'on l'abandonne dans un endroit humide, la rouille ne tardera pas à apparaître, et cette rouille est un hydrate ferrique. Le métal a donc fixé à la fois de l'oxygène et de l'eau.

On admet que c'est l'oxygène de l'air dissous qui se porte d'abord sur le métal, et que cette fixation d'oxygène est favorisée par la présence de l'acide carbonique. Quoi qu'il en soit, la tache de rouille une fois formée constitue un élément de pile avec le fer lui-même, et le courant galvanique qui en résulte décompose l'eau. L'oxydation marche alors rapidement, l'oxygène de l'eau décomposée se portant sur le métal.

Il est posssible que l'eau oxygénée joue un rôle dans les oxydations. Elle peut se former comme produit secondaire, pendant la décomposition de l'eau, et se fixer directement sur les métaux, de anière à les convertir en hydrates. (Weltzien.)



$$Fe^2 + 3H^2O^2 + Fe^2O^6H^6$$

Fer. — Eau oxygénée. — Hydrate ferrique.

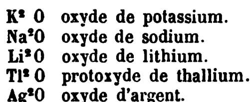
$$Mg + H^2O^2 = MgO^2H^2$$

Magnésium. — Hydrate de magnésium.

›marquons, en effet, que l'oxydation des métaux à l'air humide ne toujours lieu à la formation d'hydrates métalliques et non ydes.

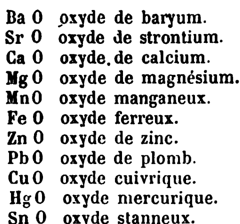
omposition des oxydes; leur classification. — Nous avons remarquer plus haut que les métaux peuvent fixer un nombre rent d'atomes d'oxygène; nous savons, de plus, qu'un seul et ne métal peut former avec l'oxygène divers degrés d'oxydation. ı résulte que les oxydes présentent, dans leur composition, des rences qui sont d'autant plus importantes qu'elles exercent une ience marquée sur les propriétés.

Certains oxydes présentent la composition atomique de l'eau. ›mes de métal peuvent fixer 1 atome d'oxygène, comme font 2 ıes d'hydrogène. On a, en effet,



K^2O oxyde de potassium.
Na^2O oxyde de sodium.
Li^2O oxyde de lithium.
Tl^2O protoxyde de thallium.
Ag^2O oxyde d'argent.

1 atome de métal peut fixer 1 atome d'oxygène; il en résulte oxydes de la forme MO. Tels sont :



Ba O oxyde de baryum.
Sr O oxyde de strontium.
Ca O oxyde de calcium.
Mg O oxyde de magnésium.
Mn O oxyde manganeux.
Fe O oxyde ferreux.
Zn O oxyde de zinc.
Pb O oxyde de plomb.
Cu O oxyde cuivrique.
Hg O oxyde mercurique.
Sn O oxyde stanneux.

›s oxydes à un atome d'oxygène sont, en général, des bases très- giques : ils réagissent énergiquement sur les acides, de manière ›mer des sels. On les nomme quelquefois oxydes basiques.

On nomme *sesquioxydes* des oxydes qui renferment 2 atomes de ıl et 3 atomes d'oxygène. Tel est l'oxyde d'antimoine, que nous

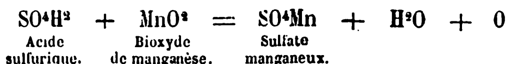
avons déjà étudié ; les oxydes de bismuth, d'or, etc., possèdent composition analogue.

Sb^2O^3	oxyde d'antimoine.
Bi^2O^3	oxyde de bismuth.
Au^2O^3	oxyde aurique.
Fe^2O^3	oxyde ferrique.
Mn^2O^3	oxyde manganique.
Cr^2O^3	oxyde chromique.
Al^2O^3	oxyde d'aluminium.

4° Un grand nombre d'oxydes renferment 2 atomes d'oxy Tels sont :

$Ba\,O^2$	bioxyde de baryum.
$Sr\,O^2$	bioxyde de strontium.
$Mn\,O^2$	bioxyde de manganèse.
$Pb\,O^2$	bioxyde de plomb.
$Sn\,O^2$	bioxyde stannique (acide stannique anhy

Les quatre premiers bioxydes sont incapables de s'unir aux a de manière à former des sels correspondants. M. Dumas les a més *oxydes singuliers*. Lorsqu'on chauffe du bioxyde de mang avec de l'acide sulfurique, il se dégage de l'oxygène et il se f du sulfate manganeux qui correspond non au bioxyde, mais à l' manganeux.

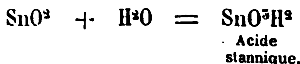


$$SO^4H^2 + MnO^2 = SO^4Mn + H^2O + O$$

Acide sulfurique. — Bioxyde de manganèse. — Sulfate manganeux.

Dans les mêmes circonstances, les autres oxydes singuli comportent comme le bioxyde de manganèse.

Quant au bioxyde stannique, c'est l'anhydride d'un acide n lique.



$$SnO^2 + H^2O = SnO^3H^2$$

Acide stannique.

5° Les oxydes qui renferment 3 atomes d'oxygène posséd caractère acide plus prononcé encore que l'anhydride stan On connaît un acide manganique anhydre ou anhydride ma que MnO^3. Les acides ferrique et chromique anhydres posséd même composition.

MnO^3	anhydride manganique.
$Cr\,O^3$	anhydride chromique.
$Fe\,O^3$	anhydride ferrique.

Il existe des oxydes plus complexes que les précédents et qu'on envisager comme formés par l'union de deux oxydes. On les a nés *oxydes salins*. Tels sont :

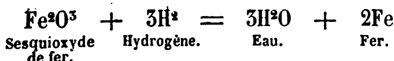
L'oxyde rouge de manganèse. . . . $Mn^3O^4 = Mn^2O^3 + MnO$
L'oxyde rouge de plomb. . . . . . . $Pb^3O^4 = Pb\,O^2 + 2PbO$

le voit, le premier renferme 1 molécule d'un sesquioxyde unie iolécule d'un protoxyde, le second, 1 molécule d'un bioxyde à 2 molécules d'un protoxyde.

opriétés chimiques des oxydes. — Parmi les oxydes, les ınt fixes, c'est-à-dire indécomposables par la chaleur, d'autres nt leur oxygène en totalité ou en partie. Les oxydes des mé- ıobles, tels que l'argent, l'or, le platine, sont réductibles par ıleur seule, en métal et en oxygène. Nous savons que l'oxyde ırique se décompose, au rouge sombre, en mercure et en oxy- Un grand nombre d'oxydes à 2 ou 3 atomes d'oxygène perdent ıartie de ce dernier élément lorsqu'on les porte au rouge. Tels les bioxydes de manganèse (page 53), de plomb, de baryum. mi les oxydes les plus stables, il faut compter ceux qui ne ren- ınt qu'un atome d'oxygène. Chauffés au contact de l'air, quel- uns de ces derniers absorbent de l'oxygène pour former des s supérieurs. Tels sont les oxydes manganeux, ferreux, plom- et stanneux.

ydrogène réduit la plupart des oxydes à une température u moins élevée : il se forme de l'eau et le métal est mis en é.

ıérience. Je fais passer un courant de gaz hydrogène sec sur xyde ferrique (sesquioxyde de fer) que je chauffe dans une ıle à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Il est réduit et se rtit en une poudre noire qui est du fer très-divisé et *pyro- ıue* (page 252). La vapeur d'eau formée en même temps va pper par la pointe effilée de la boule (*fig.* 92).



$$Fe^2O^3 + 3H^2 = 3H^2O + 2Fe$$

Sesquioxyde de fer. Hydrogène. Eau. Fer.

peut remplacer le sesquioxyde de fer par l'oxyde cuivrique ;i on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il se réduit en métallique, avec formation d'eau, et cette action est telle- énergique qu'elle donne lieu à une production de chaleur ıuse.

Le *charbon* réduit la plupart des oxydes avec formation d carbonique ou d'oxyde de carbone. Il est même plus énergique

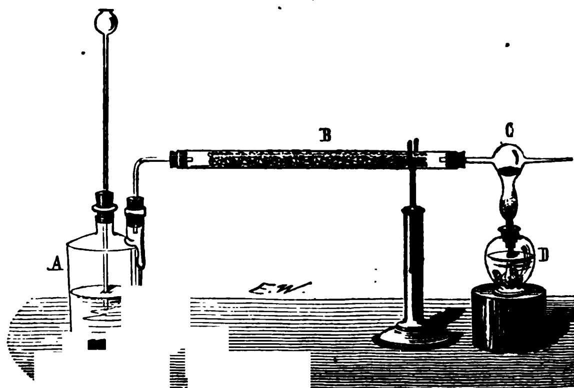
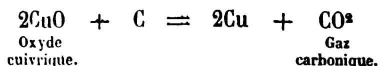


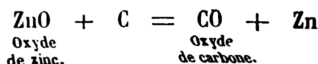
Fig. 92.

son action que l'hydrogène, car il décompose des oxydes irré bles par ce dernier, tels que ceux de potassium et de sodiur oxydes de calcium, de baryum, de strontium, de magnésium, minium, sont irréductibles par le charbon. Les autres exigent se réduire une température plus ou moins élevée, suivant la avec laquelle ils retiennent l'oxygène. Si la réduction est dil elle exige le secours d'une forte chaleur et il se forme de l'ox carbone; sinon, c'est du gaz carbonique qui se forme.

Expérience. Pour réduire l'oxyde cuivrique par le charbon, suffit d'introduire le mélange dans un petit tube (*fig.* 93) et de fer avec une lampe à esprit-de-vin. Il se dégage du gaz nique :



Mais pour réduire l'oxyde de zinc par le charbon, il est néce de chauffer le mélange au rouge vif dans une cornue de grès dégage alors de l'oxyde de carbone.



Le chlore décompose presque tous les oxydes, à une température élevée. Il en chasse l'oxygène et s'unit au métal, de manière à former un chlorure. Un certain nombre d'oxydes, irréductibles par

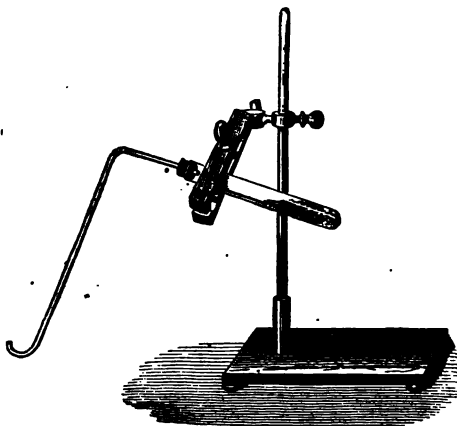


Fig. 93.

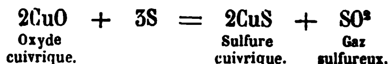
le charbon, résistent aussi à l'action du chlore. Tel est l'oxyde d'aluminium ou alumine. Mais lorsqu'on soumet de tels oxydes à l'action simultanée du chlore et du charbon à une haute température, ils se convertissent en chlorures, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde de carbone.

Expérience. On introduit dans un tube de porcelaine BB (*fig.* 94) un mélange intime d'alumine et de charbon, on chauffe le tube au rouge vif et l'on y dirige un courant de chlore sec. Il se dégage alors de l'oxyde de carbone et il se forme du chlorure d'aluminium volatil qui va se condenser dans un récipient refroidi.

Le *soufre* décompose tous les oxydes, sauf l'alumine et ses analogues. L'action s'accomplit à une température élevée et donne lieu à la formation de sulfures et de gaz sulfureux, ou de sulfures et de sulfates lorsque ces derniers sont indécomposables par la chaleur.

Expérience. Qu'on chauffe du soufre avec de l'oxyde noir de cui-

vre, il se formera du sulfure de cuivre, et il se dégagera du gaz sulfureux.



$$2CuO + 3S = 2CuS + SO^2$$

Oxyde cuivrique. — Sulfure cuivrique. — Gaz sulfureux.

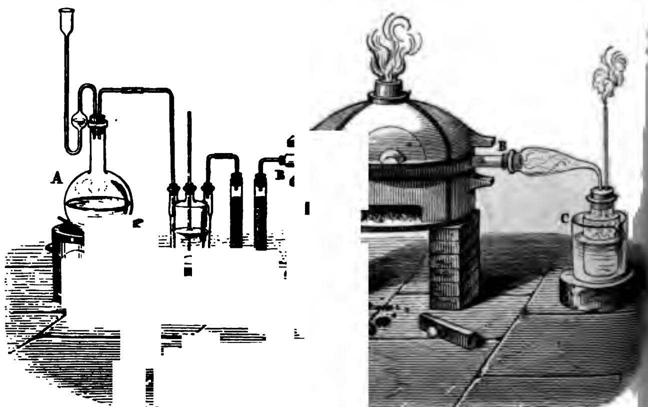
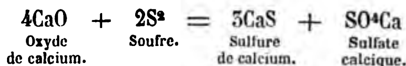


Fig. 94.

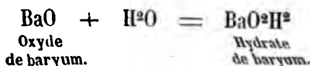
D'un autre côté, si l'on chauffe de l'oxyde de calcium (chaux) ou même de l'oxyde de plomb PbO avec du soufre, il se forme un sulfate et un sulfure.



$$4CaO + 2S^2 = 3CaS + SO^4Ca$$

Oxyde de calcium. — Soufre. — Sulfure de calcium. — Sulfate calcique.

Action de l'eau sur les oxydes. — Hydrates et acides métalliques. — *Expérience.* J'arrose quelques fragments d'oxyde de baryum ou baryte avec de l'eau froide. A l'instant, une réaction très-vive se manifeste. L'eau s'unit à l'oxyde métallique avec une énergie telle que la chaleur dégagée réduit immédiatement en vapeur une partie de l'eau. L'oxyde de baryum se convertit ainsi en hydrate.



$$BaO + H^2O = BaO^2H^2$$

Oxyde de baryum. — Hydrate de baryum.

le même, les oxydes de potassium et de sodium absorbent éner-uement les éléments de l'eau pour former les hydrates.



$$K^2O + H^2O = 2HKO$$

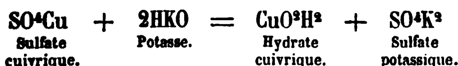
Oxyde de potassium. — Hydrate de potassium.

.es hydrates de potassium et de sodium sont solubles dans l'eau, cette solution est caustique. Elle verdit le sirop de violettes et iène au bleu la teinture de tournesol rougie. Ces hydrates con-uent les *alcalis.*

.es hydrates de baryum, de strontium et de calcium, se dissol-it pareillement dans l'eau, et ces solutions possèdent, de même, e certaine causticité.

l'autres hydrates sont insolubles : on peut les obtenir par double mposition en précipitant les sels correspondants par un alcali.

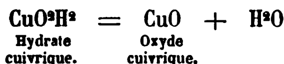
périence. Je verse une solution de potasse caustique dans la ion bleue de sulfate cuivrique : il se forme un précipité bleu l'hydrate cuivrique.



$$SO^4Cu + 2HKO = CuO^2H^2 + SO^4K^2$$

Sulfate cuivrique. — Potasse. — Hydrate cuivrique. — Sulfate potassique.

ais si je chauffe ce précipité au sein même de la liqueur où il s'est mé, il brunit : il s'est converti en oxyde, en perdant son eau.

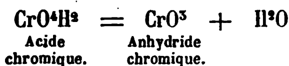


$$CuO^2H^2 = CuO + H^2O$$

Hydrate cuivrique. — Oxyde cuivrique.

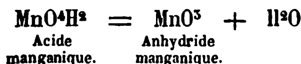
linsi font un grand nombre d'hydrates métalliques lorsqu'on les uffe.

l existe de véritables acides métalliques, qui renferment les élé-nts d'un anhydride, plus de l'eau.



$$CrO^4H^2 = CrO^3 + H^2O$$

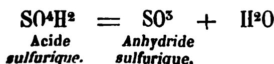
Acide chromique. — Anhydride chromique.



$$MnO^4H^2 = MnO^3 + H^2O$$

Acide manganique. — Anhydride manganique.

voit que ces acides métalliques sont comparables à l'acide ique, en ce qui concerne leur composition.



$$SO^4H^2 = SO^3 + H^2O$$

Acide sulfurique. — *Anhydride sulfurique.*

Ils s'en rapprochent aussi par leurs fonctions chimique renferment 2 atomes d'hydrogène basique, c'est-à-dire aptes remplacés par un métal.

SULFURES MÉTALLIQUES.

Le soufre possède une grande tendance à s'unir aux méta cette union s'accomplit souvent avec un vif dégagement de c La tournure de cuivre, la limaille de fer, brûlent dans la va soufre. Nous avons déjà indiqué les phénomènes qui déter et accompagnent cette combinaison (page 11). Nous savons présence d'une petite quantité d'eau la favorise dans le c mélange de soufre et de limaille de fer.

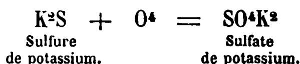
Ajoutons que certains métaux, tels que l'aluminium, le zi résistent à l'action du soufre, même à une haute températu

Les sulfures possèdent une composition analogue à celle des

Les transformations les plus importantes qu'ils puissent ver sont les suivantes :

L'*oxygène* décompose tous les sulfures à une températ ou moins élevée.

Expérience. Je projette dans l'air du sulfure de potassiu divisé, obtenu par la calcination du sulfate avec un excès d bon. C'est une poussière noire, mais elle devient incandesc contact de l'air et produit une gerbe de feu (pyrophore Lussac). Son état de division favorise l'absorption de l'o Celui-ci, en se portant sur le sulfure, le convertit en sulfa

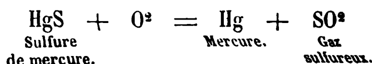


$$K^2S + O^4 = SO^4K^2$$

Sulfure de potassium. — Sulfate de potassium.

L'oxygène sec agit ainsi sur les sulfures toutes les fois sulfates sont stables à une haute température. Dans le cas co c'est du gaz sulfureux qui prend naissance, et il reste un d'oxyde ou même de métal, si l'oxyde est décomposable.

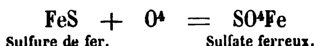
Qu'on grille du sulfure de zinc, on le convertira en oxyde et il se dégagera du gaz sulfureux. Mais si l'on chauffe du de mercure dans un courant d'air, il se formera du mercure lique.



$$HgS + O^2 = Hg + SO^2$$

Sulfure de mercure. — Mercure. — Gaz sulfureux.

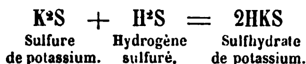
'*oxygène humide* réagit plus facilement sur les sulfures que ygène sec. En se fixant sur eux, à la température ordinaire, il convertit en sulfates.

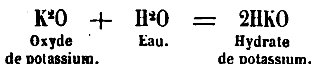

$$FeS + O^4 = SO^4Fe$$
Sulfure de fer. Sulfate ferreux.

e *chlore* attaque tous les sulfures, en donnant des chlorures alliques et du chlorure de soufre, si l'on opère par la voie ie et du soufre, si l'action a lieu en présence de l'eau.

'*eau* dissout les sulfures alcalins, ainsi que ceux de calcium, de yum, de strontium. Les autres y sont insolubles.

'*hydrogène sulfuré* peut se combiner avec certains sulfures : il convertit en *sulfhydrates*. On remarquera l'analogie de cette tion avec celle de l'eau sur les oxydes.


$$K^2S + H^2S = 2HKS$$
Sulfure de potassium. Hydrogène sulfuré. Sulfhydrate de potassium.


$$K^2O + H^2O = 2HKO$$
Oxyde de potassium. Eau. Hydrate de potassium.

CHLORURES.

e chlore, le brome, l'iode possèdent la propriété de former avec métaux des composés qui possèdent l'apparence et certaines priétés des sels. De fait, le sel marin ou le sel commun a prêté nom à la classe entière des composés salins. Aussi Berzelius it-il nommé le chlore, le brome et l'iode des corps *halogènes*, et rs combinaisons avec les métaux des sels *haloïdes*. Il a donc proché ces combinaisons des sels proprements dits, tout en les tinguant par un nom particulier, car s'ils ressemblent aux preers par leurs propriétés, ils en diffèrent par leur composition. us reviendrons sur ce sujet, nous bornant pour le moment à idier à un point de vue général les chlorures, qui sont les sels loïdes les plus importants.

Composition. — Tous les métaux, à l'exception du platine, uvent se combiner directement avec le chlore, mais tous n'attirent s le même nombre d'atomes de chlore, et il arrive souvent qu'un il et même métal forme avec ce corps plusieurs composés. De là

des différences dans la composition des chlorures. Ces corps sont formés :

1° D'un atome de métal et de 1 atome de chlore.
2° D'un atome de métal et de 2 atomes de chlore.
3° D'un atome de métal el de 3 atomes de chlore.
4° D'un atome de métal et de 4 atomes de chlore.
5° D'un atome de métal et de 5 atomes de chlore.
6° D'un atome de métal et de 6 atomes de chlore.

KCl Chlorure de potassium.	$CaCl^2$ Chlorure de calcium.	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine.	$SnCl^4$ Tétrachlorure d'étain.	$SbCl^5$ Pentachlorure d'antimoine.	$MoCl^6$ Hexachlorure de molybdène.
$NaCl$ Chlorure de sodium.	$FeCl^2$ Chlorure ferreux.	$BiCl^3$ Trichlorure de bismuth.	$TiCl^4$ Tétrachlorure de titane.	»	»
$AgCl$ Chlorure d'argent.	$ZnCl^2$ Chlorure de zinc.	$AuCl^3$ Trichlorure d'or.	$PtCl^4$ Tétrachlorure de platine.	»	»

A ces chlorures il faut ajouter ceux qui sont formés :

De 2 atomes de métal et de 2 atomes de chlore.
De 2 atomes de métal et de 6 atomes de chlore.

Cu^2Cl^2 Chlorure cuivreux.	Al^2Cl^6 Chlorure d'aluminium.
Hg^2Cl^2 Chlorure mercureux.	Cr^2Cl^6 Chlorure chromique.
	Fe^2Cl^6 Chlorure ferrique.

Les chlorures cuivreux et mercureux, renferment, pour la même quantité de chlore, deux fois plus de métal que les chlorures cuivrique $CuCl^2$ et mercurique $HgCl^2$.

Dans les premiers chlorures, deux atomes de cuivre ou de mercure se sont unis pour fixer deux atomes de chlore, et ces deux atomes de métal demeurent ainsi rivés l'un à l'autre dans toutes les combinaisons cuivreuses et mercureuses. Il en est de même pour chlorures aluminique, ferrique et chromique. Ils renferment deux atomes de métal intimement associés entre eux et unis ensuite à 6 atomes de chlore.

Un seul et même métal peut former avec le chlore divers com-
ṡés.

Le thallium s'unit à 1 ou à 3 atomes de chlore.
L'étain. . . } s'unissent à 2 ou 4 atomes de chlore.
Le platine.. }
L'antimoine s'unit à 3 ou à 5 atomes de chlore.

'ropriétés physiques des chlorures. — La plupart des rures sont solides et possèdent l'aspect, la couleur, les pro- ˈés physiques des sels. Ils sont presque tous solubles dans l'eau ˈistallisables. Seuls les chlorures d'argent, mercureux, cuivreux, insolubles ; les chlorures plombique et thalleux sont peu solu- dans l'eau.

ɜxiste des chlorures métalliques liquides à la température ordi- . Tels sont le tétrachlorure d'étain, le tétrachlorure de titane. ıues-uns comme les chlorures de zinc, de bismuth sont solides, fusibles à une basse température. Ces derniers étaient dési- autrefois sous le nom de *beurres métalliques*.

plupart des chlorures fondent à une température élevée. ːoup d'entre eux sont volatils et peuvent être distillés sans tion. Il en est ainsi des chlorures liquides, des chlorures de de bismuth, de mercure, etc.

opriétés chimiques. — Les chlorures offrent, en général, ˈrande stabilité. Seuls, les chlorures de quelques métaux pré- , tels que l'or, le platine, se décomposent entièrement à une ˈrature élevée. En outre, quelques chlorures supérieurs per- lu chlore lorsqu'on les calcine et se convertissent en chloru- férieurs. Ainsi le chlorure cuivrique devient chlorure cuivreux ı'on le chauffe à l'abri du contact de l'air.

parvient à réduire un grand nombre de chlorures lorsqu'on auffe dans un courant d'hydrogène. Il se dégage alors de ɜ chlorhydrique et le métal reste. L'hydrogène enlève ainsi le ː au chlorure d'argent, au chlorure de fer. Ces décompositions déterminées par la puissante affinité du chlore pour l'hy- ne.

ːtion des métaux sur les chlorures donne lieu à des phéno- ɜ intéressants que nous allons étudier.

ɔérience. Je mêle du sublimé corrosif (chlorure mercurique) de l'étain divisé et je chauffe le mélange dans une petite e de verre munie d'un récipient ; bientôt je vais recueillir

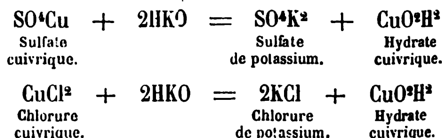
dans ce dernier un liquide volatil répandant d'épaisses vapeurs blanches à l'air. C'est du tétrachlorure d'étain, que les anciens chimistes nommaient « liqueur fumante de Libavius. » Il s'est formé par suite de la décomposition du chlorure mercurique, qui a cédé son chlore à l'étain, en même temps que le mercure est devenu libre.

Le bismuth décompose de même le chlorure mercurique lorsqu'on les chauffe ensemble. Dans de telles expériences, on opère par la voie sèche, comme on dit. Modifions les conditions en faisant intervenir l'eau. Nous avons déjà fait remarquer que la plupart des chlorures y sont solubles, il en est ainsi du sublimé corrosif (chlorure mercurique).

Expérience. Voici une solution de ce corps, j'y plonge une lame de cuivre et aussitôt je vois celle-ci se recouvrir d'une couche de mercure métallique. Ce métal est déplacé par le cuivre qui lui enlève le chlore : il se forme donc du chlorure cuivrique et au bout de quelque temps la liqueur ne renferme que ce composé. Elle est devenue verte, et si l'on y plonge une lame de zinc, le cuivre va être précipité à son tour et le zinc, se combinant avec le chlore, entrera en dissolution : la liqueur renferme maintenant du chlorure de zinc.

C'est ainsi que les métaux se déplacent réciproquement de leurs solutions, suivant l'énergie de leurs affinités. Ici c'est le chlore qu'ils se disputent en quelque sorte, les plus forts chassant les plus faibles. Et nous devons faire remarquer que les chlorures se comportent dans ce cas comme font les sels oxygénés.

Cette analogie se poursuit dans une foule de réactions. Les solutions de chlorures se prêtent aux doubles décompositions comme les solutions des sels proprement dits. Que je verse de la potasse caustique dans une solution de sulfate ou de chlorure cuivrique, dans les deux cas j'obtiens un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique.



$$SO^4Cu + 2HKO = SO^4K^2 + CuO^2H^2$$

Sulfate cuivrique. — Sulfate de potassium. — Hydrate cuivrique.

$$CuCl^2 + 2HKO = 2KCl + CuO^2H^2$$

Chlorure cuivrique. — Chlorure de potassium. — Hydrate cuivrique.

Mais voici une nouvelle propriété qui rapproche le chlorure cui-

e du sulfate. Parfaitement pur, il est jaunâtre. Je l'arrose avec au : il s'échauffe et prend à l'instant une belle teinte verte. st combiné avec l'eau, et le voilà qui se dissout si j'en ajoute ıtage. J'obtiens ainsi une liqueur verte qui laissera déposer, 'évaporation spontanée, de magnifiques prismes verts. Ces ux sont du chlorure cuivrique hydraté. Ils renferment de de cristallisation et n'existent qu'à la condition d'en renfer- Il en est de même des cristaux du vitriol ou sulfate cuivrique. st ainsi que certains chlorures possèdent, comme de vrais la propriété de prendre de l'eau de cristallisation.

ır compléter une si grande analogie, ajoutons un dernier trait. *périences*. 1° Dans une solution concentrée de sulfate de potas- , je verse une solution de sulfate d'aluminium. J'agite vivement ɔtiens au bout de quelques instants un abondant dépôt cris- . C'est un sel double qui s'est formé ainsi, le sulfate double ıtassium et d'aluminium ou alun.

Dans une solution concentrée de chlorure de potassium je une solution de chlorure platinique. Il se forme immédiate- un précipité jaune. C'est un chlorure double de potassium et atine, qui renferme tous les éléments de 2 molécules de chlo- de potassium et de 1 molécule de chlorure de platine. Cet ple montre que les chlorures peuvent se combiner entre eux former des chlorures doubles, comme les sels s'unissent aux ɔour former les sels doubles.

SELS.

éfinition. — Les sels résultent de l'action des acides sur les es ou sur les hydrates. On comprend sous le nom d'acides deux es de composés : les uns sont formés par la combinaison de lrogène avec un corps fortement électro-négatif, tel que le re ou le brome ; ce sont des *hydracides*. Ainsi l'acide chlorhy- ue est HCl, l'acide bromhydrique HBr.

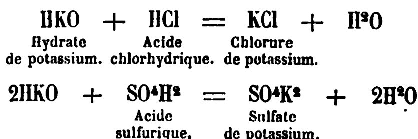
ɜs autres acides, plus compliqués, renferment de l'hydrogène à un groupe oxygéné fortement électro-négatif, c'est-à-dire à un ıpe d'atomes formé par de l'oxygène et un autre corps ; ce sont *oxacides*. Ainsi l'acide azotique renferme AzO^3H; l'acide sulfuri- SO^4H^2.

Ces deux classes d'acides se comportent de la même façon vis-à-vis des bases, c'est-à-dire des oxydes ou des hydrates métalliques.

Expériences. 1° Je verse dans une solution concentrée de potasse, de l'acide chlorhydrique par petites portions. La liqueur s'échauffe fortement, et, à mesure qu'elle se neutralise par l'addition de l'acide, je vois apparaître un dépôt blanc cristallin qui augmentera par le refroidissement : c'est du chlorure de potassium.

2° Dans une solution concentrée de potasse, je verse avec précaution, et par petites portions, de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. La liqueur s'échauffe fortement, et, à mesure qu'elle se neutralise par l'addition de l'acide, je vois apparaître un dépôt blanc cristallin qui augmentera par le refroidissement : c'est du sulfate de potassium.

Remarquez l'analogie de ces deux réactions. Une base puissante, la potasse, a été neutralisée par un acide énergique, et cette réaction, accompagnée d'une production de chaleur, a donné naissance, dans les deux cas, à une matière saline que nous avons vue se déposer. Ce que nous ne pouvions voir, c'est l'eau formée en même temps. Cette formation d'eau qui accompagne la formation du sel, est exprimée par les équations suivantes :



$$HKO + HCl = KCl + H^2O$$

Hydrate de potassium. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de potassium.

$$2HKO + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2H^2O.$$

Acide sulfurique. — Sulfate de potassium.

Ces réactions, on le voit, consistent en un échange d'éléments, une double décomposition. L'hydrogène de l'acide est échangé contre le métal de la potasse, et, par le fait de cet échange, la potasse se convertit en eau, et l'acide, c'est-à-dire le sel d'hydrogène, se convertit en sel de potassium. Tous les composés hydrogénés, capables d'échanger ainsi leur hydrogène contre une quantité équivalente de métal, remplissent les fonctions d'acides, et ces acides deviennent sels lorsque cet hydrogène est ainsi remplacé par un métal. On voit donc quel rôle important joue l'hydrogène dans la formation des sels. D'où lui vient cette propriété de se prêter à de tels échanges, de se laisser déplacer par les métaux électro-positifs? Elle lui vient sans doute du corps simple ou du groupe auquel il

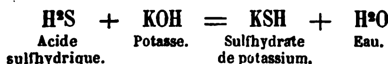
dans les acides ; et, à cet égard, le chlore ou le soufre
: même rôle dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'acide
ique, que les groupes oxygénés dans les acides azotique,
ıe, phosphorique.

$H\bar{Cl}$ Acide chlorhydrique.	$H^2\bar{S}$ Acide sulfhydrique.	»
$(Az\bar{O}^3)H$ Acide azotique.	$(S\bar{O}^3)H^2$ Acide sulfureux.	$(Ph\bar{O}^3)H^3$ Acide phosphoreux.
$(Cl\bar{O}^3)H$ Acide chlorique.	$(S\bar{O}^4)H^2$ Acide sulfurique.	$(Ph\bar{O}^4)H^3$ Acide phosphorique.

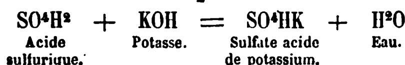
·actérise ce rôle en disant que ces éléments ou ces groupes, ; l'hydrogène est uni, sont fortement électro-négatifs ou ·ar opposition à l'hydrogène, qui est fortement électro- u *basique.*

ı'un tel acide réagit sur un oxyde ou sur un hydrate, il se onc, par un échange d'éléments, un sel et de l'eau; cette est un produit constant, nécessaire de la réaction. Aux s précédemment cités, ajoutons d'autres exemples.

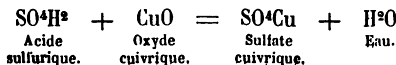
iences. Si l'on dirige un courant d'acide sulfhydrique jus- ıs dans de la potasse caustique, il se forme du sulfhydrate sium et de l'eau.



verse dans de la potasse caustique un excès d'acide sulfu- ɜndu d'eau, il se formera du sulfate acide de potassium et



, qu'on chauffe de l'acide sulfurique étendu avec de l'oxyde ıe, celui-ci va se dissoudre et colorer la liqueur en bleu. Il mé du sulfate cuivrique et de l'eau.



Sels neutres, sels acides, sels basiques. — Si le: sultent de la substitution des métaux à l'hydrogène *ba* acides, il est clair que leur composition doit se rapport des acides dont ils dérivent. Nous savons que ces dernie ment 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, capables d'être remp une quantité équivalente de métal: ils sont monobasique ques, tribasiques. N'est-il pas évident que les sels doive ter, dans leur composition, des différences analogues qu'ils dérivent d'un acide monobasique, d'un acide bib d'un acide tribasique.

Une sel est *neutre* lorsque l'hydrogène basique a été entièrement par une quantité équivalente de métal. Mais stitution peut être partielle. En effet, lorsqu'un acide 2 atomes d'hydrogène basique, 1 seul de ces atomes remplacé par 1 atome de métal; il reste alors dans le formé 1 atome d'hydrogène basique.

Lorsqu'un acide renferme 3 atomes d'hydrogène basiq se faire qu'un seul soit remplacé par 1 atome de métal alors dans le sel 2 atomes d'hydrogène basique. Il peut ar que 2 atomes d'hydrogène soient remplacés par une quar valente de métal; il reste alors dans le sel un seul atome gène basique.

Lorsqu'il reste ainsi de l'hydrogène basique dans un s que la saturation de l'acide est demeurée incomplète. Le conserve ordinairement les caractères d'un acide; c'est un Le tableau suivant indique les différents cas de saturation ou incomplète qui peuvent se présenter avec un acide r que, un acide bibasique et un acide tribasique.

AzO^3H Acide azotique.	SO^4H^2 Acide sulfurique.	PhO^4H^3 Acide phosphorique.
AzO^3K Azotate de potassium.	$SO^4\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$ Sulfate acide de potassium.	$PhO^4\left\{\begin{matrix}K\\H^2\end{matrix}\right.$ Phosphate monopotassique.
	SO^4K^2 Sulfate neutre de potassium.	$PhO^4\left\{\begin{matrix}K^2\\H\end{matrix}\right.$ Phosphate dipotassique.
		PhO^4K^3 Phosphate tripotassique.

ns sels **neutres** possèdent la propriété de se combiner avec rates ou des oxydes. Ils renferment alors tous les éléments eutre, plus ceux de l'hydrate ou de l'oxyde; on nomme ces *iques*. Ainsi les oxydes de plomb et de cuivre s'unissent à sels de plomb et de cuivre pour former des sels de plomb cuivre basiques.

de Richter. — Le phénomène de la neutralisation ou de la ion des acides par les bases a donné lieu, à la fin du siècle der- des travaux fort importants. Nous savons (p 17) qu'un poids d'un acide exige, pour être neutralisé, une quantité fixe, ab- nt invariable, d'une base donnée. Ainsi 1,000 grammes d'a- lfurique exigent, pour se convertir en sel neutre, une quan- potasse caustique correspondant à 961 grammes d'oxyde de um anhydre K^2O. Pour neutraliser ces 1,000 grammes d'acide que, il faudra prendre des poids d'oxydes invariables pour d'eux, mais différents entre eux.

si 1,000 grammes d'acide sulfurique concentré sont neutra- ar les quantités suivantes d'oxydes :

	Gr.
Oxyde de potassium	961
Oxyde de sodium	632
Oxyde de baryum	1561
Oxyde de calcium	571
Oxyde de zinc	866
Oxyde cuivrique	811
Oxyde mercurique	2204
Oxyde d'argent	2367

n autre côté, pour neutraliser 1,000 grammes d'acide azotique us concentré possible, il faudra employer les quantités sui- s des mêmes oxydes :

	Gr.
Oxyde de potassium	747
Oxyde de sodium	492
Oxyde de baryum	1214
Oxyde de calcium	444
Oxyde de zinc	651
Oxyde cuivrique	631
Oxyde mercurique	1714
Oxyde d'argent	1841

r Richter a, le premier, remarqué que ces dernières quantités entre elles *exactement dans les* mêmes rapports que les quan-

tités d'oxydes qui neutralisent 1,000 grammes d'acide sulfurique. En effet :

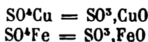
$$\frac{961}{632} = \frac{747}{492}$$

$$\frac{961}{1861} = \frac{747}{1214}$$

$$\frac{961}{571} = \frac{747}{444}, \text{ etc.}$$

En d'autres termes, *les quantités d'oxydes qui neutralisent un poids donné d'un acide sont proportionnelles aux quantités d'oxydes qui neutralisent le même poids d'un autre acide.* Cette loi de composition des sels a été découverte, à la fin du siècle dernier, par Richter, chimiste qui vivait à Berlin. Berzelius avait cité un autre chimiste allemand, Wenzel, comme l'auteur de la loi de proportionnalité dont il s'agit, et cette indication, reconnue inexacte aujourd'hui, a passé depuis cinquante ans, dans tous les traités de chimie.

Richter a porté aussi son attention sur le phénomène de la précipitation des solutions métalliques par les métaux. On sait que lorsqu'on plonge une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre, le fer se dissout, déplaçant une certaine quantité de cuivre, sans autre changement. Le nouveau sel formé, le sulfate de fer, se trouvant en solution dans les mêmes conditions de neutralité que le sulfate de cuivre, les quantités de métal qui se déplacent ainsi, sont *équivalentes* (page 19). Comme il n'y a ni oxygène ni acide mis en liberté, on doit admettre qu'elles sont unies dans les sels successivement formés à la même quantité d'oxygène. On a même supposé que, dans les sels qui contiennent, comme les sulfates, 4 atomes d'oxygène, le métal est en rapport direct avec l'un d'eux, qui suffirait précisément pour constituer ce métal à l'état de protoxyde.



$$SO^4Cu = SO^3,CuO$$
$$SO^4Fe = SO^3,FeO$$

S'il en est ainsi, il est clair que lorsque le sulfate de cuivre est décomposé par le fer, la quantité de ce métal qui entre en dissolution se met en rapport, ou se combine, si l'on veut, précisément avec la quantité d'oxygène abandonnée par le cuivre. Cette quantité d'oxygène étant constante, les quantités des métaux qui se combinent successivement avec cette quantité d'oxygène sont différentes et *équivalentes* entre elles, et il est clair que les oxydes ainsi formés

d'autant plus riches en oxygène que le poids du métal qui
tré en dissolution sera moins considérable : en d'autres ter-
ı richesse en oxygène de tous ces oxydes sera inversement
ionnelle aux poids des métaux qui seront entrés successive-
n dissolution, c'est sous cette forme que Richter a énoncé la
e loi de composition des sels. Il est évident qu'elle est impli-
ıt contenue dans la première, et que l'une et l'autre ne sont
s cas particuliers et des conséquences forcées de la théorie
ıivalents, telle que nous la comprenons aujourd'hui et que
avons exposée (page 19).

ste, Richter n'a pas été heureux dans toutes ses conceptions.
eloppant ses idées, il a commis des erreurs graves qui ont
ié l'attention de ses contemporains de ce sujet, jusqu'au
t où Berzelius a tiré de l'oubli ces travaux sur la composi-
s sels et a montré le parti qu'on pouvait en tirer pour établir
e combinaison des corps.

IÉTÉS GÉNÉRALES DES SELS. Les sels offrent des colorations
verses. Ceux qui sont formés par un acide coloré sont colo-
-mêmes ; tels sont les chromates, les manganates et les per-
ıates.

upart des oxydes colorés forment des sels présentant diver-
rations.

Les sels ferreux sont d'un vert bleuâtre.
Les sels ferriques sont jaunes ou jaune brun.
Les sels manganeux sont roses.
Les sels de chrome sont d'un vert foncé.
Les sels de nickel sont verts.
Les sels de cobalt sont rouge groseille ou bleus.
Les sels cuivriques sont bleus ou verts.
Les sels d'or sont jaunes.

à remarquer que ces colorations diverses ne se développent
ement que dans le cas où les sels sont hydratés, c'est-à-dire
de l'eau de cristallisation. Leur saveur dépend d'abord de
lubilité ; elle est nulle ou peu marquée pour les sels insolu-
lus ou moins forte et très-diverse pour les sels solubles. Les
magnésium sont amers ; les sels d'aluminium sont astrin-
ceux de fer astringents avec arrière-goût métallique. Les
plomb sont à la fois sucrés et astringents ; les sels de cuivre,
ıoine, de mercure, offrent une saveur âcre métallique, exci-
dégoût, *styptique, comme on dit.*

Les sels possèdent, en général, des formes régulières ; ils se présentent le plus souvent en cristaux. Quelques-uns sont obtenus à l'état de précipités amorphes ; ceux-là même peuvent affecter, dans la nature, la forme de cristaux.

Isomorphisme. — Un certain nombre de sels, qui possèdent une composition atomique semblable, cristallisent sous des formes identiques ou presque identiques : ils sont *isomorphes*. Il en est ainsi des sulfates doubles qu'on nomme aluns, et dont l'alun ordinaire ou sulfate double d'aluminium et de potassium est le type. Ces aluns sont formés par l'union d'un sulfate $S^3O^{12}R^2$ avec un sulfate SO^4M^2 et renferment tous 24 molécules d'eau de cristallisation.

Ainsi l'alun ordinaire :



$$(SO^4)^3Al^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

Sulfate double d'aluminium et de potassium.

est isomorphe avec l'alun de chrome ou l'alun de fer.



$$(SO^4)^3Cr^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

Sulfate double de chrome et de potassium.



$$(SO^4)^3Fe^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

Sulfate double de fer et de potassium.

Tous ces aluns cristallisent en octaèdres réguliers. Bien plus, une solution qui renferme deux aluns, par exemple du sulfate double d'aluminium et de potassium et du sulfate double d'aluminium et d'ammonium, laisse déposer, par la concentration, des cristaux où ces sels se trouvent mélangés. Tel est le caractère des corps isomorphes : cristallisant sous les mêmes formes, ils peuvent se mêler et se remplacer en toutes proportions dans un même cristal. Nous citerons, dans le cours de ces leçons, un très-grand nombre d'exemples d'isomorphisme. Bornons-nous à ajouter, pour le moment que cette notion de l'isomorphisme a rendu des services à la théorie chimique, en permettant de rapprocher des corps semblables par leur forme cristalline comme par leur constitution atomique et en fournissant, dans quelques cas, des indications utiles pour la fixation des poids atomiques. Il est évident, en effet, que, lorsque deux combinaisons semblables, deux sulfates doubles par exemple sont reconnus isomorphes, il est nécessaire de représenter leur constitution par des formules analogues, et que celles-ci ne le seront qu'à la condition que les poids atomiques des métaux que ces sulfates renferment aient une valeur déterminée.

ction de l'eau sur les sels. — *Expériences.* 1° Je verse de u sur de la craie en poudre, et j'agite; j'obtiens une liqueur ıble, blanche. La craie s'est *délayée* dans l'eau sans s'y dissou- ; elle y est simplement suspendue sous forme de parcelles ténues, si je laisse reposer la liqueur, le précipité va se déposer et l'eau ifiée se verra au-dessus du dépôt.

° Je verse de l'eau sur du salpêtre ou azotate de potassium, et ite. J'obtiens une liqueur transparente, incolore. Le salpêtre s'est *ous* dans l'eau ; il a disparu comme corps solide. Il s'est fondu s l'eau, comme on dit vulgairement, et s'y est répandu ou dif- uniformément. Dans ce liquide il s'est fait liquide lui même; t là le phénomène de la dissolution. Il est accompagué d'une luction de froid, c'est-à-dire d'une absorption de chaleur ; car le être, en prenant la forme liquide et en se diffusant dans l'eau, soin d'absorber de la chaleur.

continue à introduire dans la solution du nitre en poudre; il araît encore. Mais il arrivera un moment où le sel que j'ajoute era de se dissoudre; car l'eau, à la température où j'opère, peut dissoudre qu'une quantité donnée, et, dès que cette li- est atteinte, la force dissolvante de l'eau à l'égard du salpêtre épuisée. On dit alors que l'eau est *saturée* de sel. L'excès de ce- ci demeure à l'état solide.

ais chauffons maintenant la liqueur, cet excès va se dissoudre n tour ; car la solubilité augmente avec la température, et, à mesure que celle-ci s'élève, il se dissoudra une plus grande ntité de sel. Voilà la liqueur en pleine ébullition ; la tempé- ıre du liquide et la solubilité du sel ont atteint leur limite su- ieure.

i je laisse refroidir la solution saturée à l'ébullition, elle laissera oser une grande partie du sel sous forme de cristaux. J'obtien- i ainsi des prismes volumineux, incolores, transparents, qui ıpliront le vase tout entier et qui seront baignés par une eau ore saturée de salpêtre à la température où elle est descendue. te liqueur est l'*eau mère* des cristaux : ceux-ci se sont déposés son sein. C'est ainsi qu'on fait cristalliser les sels solubles par le roidissement de leur solution saturée à chaud.

énéralement on observe des faits semblables avec d'autres sels ubles. La solubilité de ces derniers augmente avec la température; a pourtant des exceptions à cette règle. Le chlorure de sodium

n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, et le gypse ou sulfate de calcium est sensiblement plus soluble à froid qu'à chaud; car, s'il faut 500 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie de gypse, il ne faut que 460 parties d'eau froide pour en dissoudre la même quantité. Le sulfate de sodium présente un maximum de solubilité entre 32 et 33°.

Nous pouvons obtenir des cristaux de nitre par un autre procédé. Prenons la solution saturée à froid et abandonnons-la à l'air, à la température ordinaire, ou mieux plaçons-la sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. L'eau de la solution va se séparer lentement, et, à mesure qu'elle se dissipera en vapeurs, une portion de sel dissous va se séparer sous forme solide. Les cristaux qui se forment ainsi par *évaporation spontanée* sont généralement très-réguliers.

Mais voici des faits d'un autre ordre, concernant l'action de l'eau sur les sels.

Expérience. Cette poudre blanchâtre est du sulfate cuivrique SO^4Cu parfaitement sec. J'y verse de l'eau et j'agite : aussitôt la poudre bleuit et se dissout en partie dans l'eau, qui prend une teinte bleue et s'échauffe notablement. Par l'évaporation, cette eau fournira des cristaux qui sont le vitriol bleu, et, si nous comparons ce sel avec la poudre blanchâtre et sèche que nous avons employée, nous trouvons qu'il en diffère par de l'eau. Nous avons pris le sel anhydre, nous le retrouvons hydraté. Le sulfate SO^4Cu a absorbé, en effet, 5 molécules d'eau, avec lesquelles il s'est combiné, et cette combinaison, comme toutes les autres, a dégagé de la chaleur. L'eau qui est ainsi absorbée par certains sels, et qui s'y combine en proportions définies, est nécessaire à la formation de leurs cristaux ; aussi la nomme-t-on *eau de cristallisation*.

Elle n'est point inhérente à la constitution des sels eux-mêmes; ceux-ci peuvent exister sans elle, et généralement ils la perdent lorsqu'on les chauffe à un degré plus ou moins élevé, sans qu'ils éprouvent d'ailleurs une autre décomposition. Certains sels abandonnent cette eau de cristallisation avec une telle facilité, qu'ils la cèdent à l'air ambiant, lorsque celui-ci n'est pas saturé d'humidité. Ils deviennent alors opaques et perdent leur forme ; car les cristaux cessent d'exister lorsque l'eau de cristallisation se dégage. Ces sels se couvrent d'efflorescences à l'air ; on les nomme *sels efflorescents*.

On voit, par l'exemple que nous venons de citer, que le phéno-mène de la dissolution des sels dans l'eau, qui repose sur une ction physique, sur un changement d'état, est souvent compliqué l'une véritable combinaison de l'eau avec le sel, c'est-à-dire d'une ction chimique qui dégage de la chaleur. Généralement cette der-nière l'emporte sur l'action physique, et la différence des deux effets manifeste alors par une élévation de température.

Mais le phénomène physique se produit seul lorsque le sel qui se sout est incapable de se combiner avec de l'eau de cristallisation. observe alors un abaissement de température, comme nous l'avons nstaté dans le cas du nitre, dont les cristaux sont anhydres ; mais onvient de préciser ces phénomènes importants par de nouveaux mples.

Expériences. 1° Je verse de l'eau sur du chlorure de calcium récem-nt fondu et pulvérisé; le sel se dissout en produisant de la leur. Il change non-seulement d'état, mais de composition ; il se nbine énergiquement avec de l'eau, et cette combinaison dégage s de chaleur que le changement d'état n'en absorbe. Il y a donc ration de température.

2° Je mêle rapidement avec de la neige du chlorure de calcium nbiné avec son eau de cristallisation. Il est si soluble dans l'eau, il fait fondre la neige en s'y fondant lui-même. Ici, pas de com-aison, pas d'action chimique, pas de chaleur dégagée. C'est un ble phénomène physique : fusion de la neige, fusion du chlorure calcium; et ces deux corps ne sauraient changer d'état sans sorber l'un et l'autre de la chaleur. De là, un abaissement de la npérature, qui peut atteindre — 40°.

Le mélange de neige et de chlorure de calcium que nous venons faire est un *mélange réfrigérant*. On se sert souvent, pour pro-ire du froid, d'un mélange à parties égales de sel marin et de ce pilée ou de neige.

Le phénomène de la dissolution des sels dans l'eau n'offre point caractère d'une action chimique; elle ne s'accomplit pas en oportions définies.

A la vérité, un sel soluble exige, pour se dissoudre complétement, e quantité d'eau qui est toujours la même pour un certain poids sel et pour une température donnée ; mais il n'existe aucun rap-t atomique entre cette quantité d'eau et le poids du sel qui entre dissolution.

De plus, si la solubilité du sel présente, pour chaque température, une limite maximum, c'est-à-dire si un poids donné de sel exige, pour se dissoudre, un poids d'eau invariable et qu'on ne saurait diminuer, une fois la solution accomplie, on peut ajouter des quantités d'eau indéfinies, sans que la liqueur cesse d'être parfaitement homogène.

Sursaturation. — Nous avons vu qu'une solution saturée de sel à une température donnée laisse déposer généralement une partie de ce sel, par le refroidissement. Il n'en est pas toujours ainsi; il arrive quelquefois, si le refroidissement a lieu dans de certaines conditions, qu'une portion du sel, que la différence de solubilité devrait amener à l'état solide, demeure en solution. On dit alors que la solution est *sursaturée*. Le sulfate de sodium et l'alun montrent une grande tendance à former de telles solutions.

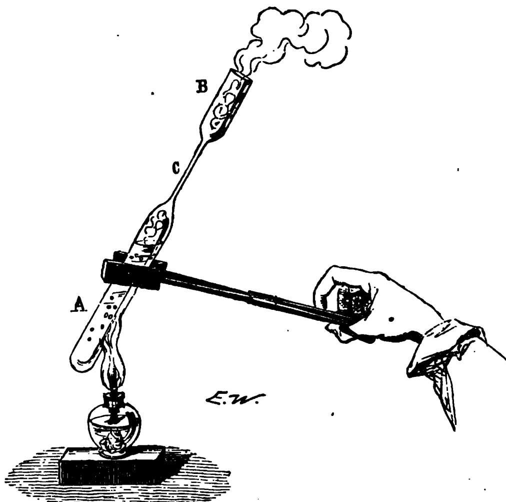


Fig. 95.

Expériences. 1° Dans le tube C (*fig.* 95), étiré à la lampe à la partie supérieure, se trouve une solution de sulfate de sodium saturée à chaud. Je la porte à l'ébullition, de telle sorte que la vapeur *s'échappe* par l'extrémité ouverte. A l'aide d'un trait de chalumeau,

je le ferme ensuite en *c*, ayant que la vapeur soit condensée, et je laisse refroidir. Le vide se fait ainsi au-dessus de la solution, car l'air a été chassé par la vapeur. La liqueur froide va demeurer limpide; elle ne laissera point déposer de cristaux. Mais pour qu'il en soit ainsi, il suffira de casser la pointe du tube effilé et de laisser rentrer l'air. A l'instant même la cristallisation commencera à la surface et se propagera rapidement jusqu'au fond; le tout se prendra en masse, et nous pourrons constater en même temps une élévation de température.

2° Dans un ballon à col étroit, j'ai porté à l'ébullition 100 gr. l'eau et 200 gr. de sulfate de sodium cristallisé, et, dès qu'un jet de vapeur s'est élevé du goulot, j'ai couvert celui-ci avec un verre de montre et j'ai laissé refroidir tranquillement. Le sel est demeuré dissous, et la solution que renferme le ballon en est sursaturée; mais il me suffit d'enlever le verre de montre pour voir à l'instant le liquide se prendre en masse. (Loewel.)

Dans la première expérience, c'est la rentrée subite de l'air qui a déterminé la cristallisation; dans la seconde c'est le libre accès de l'air, et l'on peut admettre qu'il agit, dans les deux cas, par les corpuscules qu'il tient en suspension et qui, en tombant sur la solution, déterminent la cristallisation. Loewel a démontré, en effet, que l'air tamisé à travers du coton a perdu la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées.

Mais quelle est la nature de ces particules, qui en tombant à la surface de ces solutions sursaturées, en déterminent la cristallisation? Les recherches récentes de M. Gernez ont jeté une vive lumière sur cette question. Ce sont, d'après lui, des particules salines semblables au sel dissous, qui déterminent la séparation de ce sel, dans les solutions sursaturées. Si le sulfate de sodium se dépose dans les expériences précédentes, cela tient à cette circonstance que la rentrée subite de l'air fait tomber à la surface du liquide une particule imperceptible de sulfate de sodium, autour de laquelle la cristallisation commence aussitôt, pour se propager ensuite dans toute la solution sursaturée. L'air renfermerait donc une trace de sulfate de sodium, comme il renferme une trace de sel marin, de carbonate et de sulfate calciques.

Ces particules salines y sont suspendues à l'état de division extrême et portées au loin par les vents (page 67).

Expérience. Voici dans un matras soigneusement bouché une solu-

tion sursaturée d'hyposulfite de sodium. Elle est froide et tellement concentrée qu'elle possède une consistance oléagineuse. Je débouche le matras et je touche la solution avec une baguette à laquelle j'ai fait adhérer une parcelle d'hyposulfite de sodium. A l'endroit même où celle-ci atteint le liquide, la cristallisation commence, et, au bout de quelques instants le tout s'est pris en masse. Je constate en même temps un dégagement notable de chaleur. (Gernez.)

La cristallisation a lieu aussi, si je fais tomber dans la solution une parcelle de sulfate de sodium.

Ce sel possède la même forme cristalline que l'hyposulfite de sodium et une composition analogue :

Ébullition des solutions salines. — Voici un dernier point relatif aux propriétés des solutions aqueuses. Elles possèdent en général un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau. Ainsi la solution saturée de sel marin ne bout qu'à 108°,4 ; la solution saturée d'azotate de potassium ne bout qu'à 115°,9 ; enfin la solution saturée de chlorure de calcium ne bout qu'à 179°,5.

Action de la chaleur sur les sels. — Les sels hydratés perdent leur eau lorsqu'on les chauffe. Ordinairement une température de 100° suffit pour expulser l'eau de cristallisation. Quelques sels fondent dans cette eau avant de la perdre : ils sont si solubles dans l'eau chaude, qu'ils se dissolvent dans l'eau qui les constituait, à froid, à l'état de cristaux. C'est ce qu'on nomme la *fusion aqueuse*.

Un grand nombre de sels anhydres fondent lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense : c'est ce qu'on nomme la *fusion ignée*.

La chaleur exerce une action décomposante sur une foule de sels. A cet égard il est difficile de donner des règles générales. On peut dire seulement que la stabilité des sels dépend de trois conditions, savoir : le degré de fixité de l'acide correspondant, la stabilité de l'oxyde, l'énergie de l'affinité qui les porte l'un vers l'autre pour former le sel.

Ainsi les sels formés par des acides décomposables par la chaleur se décomposent eux-mêmes à une température élevée. Il en est ainsi des chlorates, des perchlorates, des azotates. Parmi les sulfates, les uns sont décomposables, les autres sont fixes. Ces derniers sont ceux de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de plomb, etc. Les oxydes correspondants, savoir : la potasse, la soude, la baryte, etc., sont des bases fixes et possèdent

: affinité puissante pour l'acide sulfurique. Voilà pourquoi leurs ’ates sont stables.

a plupart des carbonates sont décomposables par la chaleur : en t, l'affinité de l'acide carbonique pour les bases est faible en gé- al. Elle est forte, exceptionnellement, pour les bases alcalines. là pourquoi les carbonates alcalins et celui de baryum résistent à tion de la chaleur.

ction de l'électricité sur les sels. — Lorsqu'un courant ’ersé la solution aqueuse d'un sel, celui-ci est décomposé. Le al se rend au pôle né- f, l'autre élément du se rend au pôle posi- Cet autre élément peut : un corps simple élec- -négatif, tel que le re, ou un groupe oxy- é, c'est-à-dire un groupe omes dont quelques- ; sont de l'oxygène.

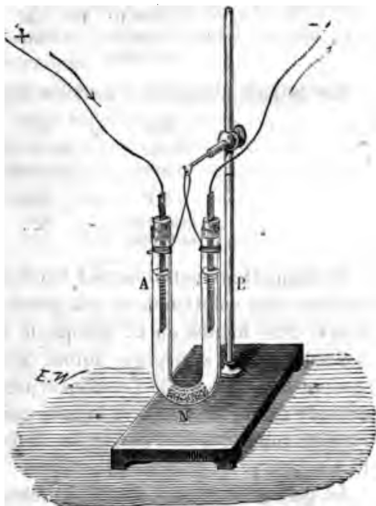


Fig. 96.

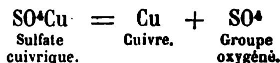
xpérience. 1° Dans un e en U (*fig*. 96) nous ns introduit une solu- ı de chlorure de cuivre. ıs chaque branche, une e de platine plonge dans iquide. Ces lames, mises communication, à l'aide fils conducteurs, avec les ıx pôles d'une pile, con- tuent l'une l'électrode gative, l'autre l'électrode positive. Le courant passe, et nous ;ons aussitôt le cuivre électro-positif se déposer sur l'électrode gative, le chlore électro-négatif se dégager autour de l'électrode sitive. Une partie de ce chlore se combine avec le métal pour mer du chlorure de platine en vertu d'une action secondaire. action principale, c'est-à-dire la décomposition du chlorure de ivre par la pile est représentée par l'équation suivante :



$$\underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{CuCl^2} = \underset{\text{Cuivre.}}{\overset{+}{Cu}} + \underset{\text{Chlore.}}{\overset{-}{Cl^2}}$$

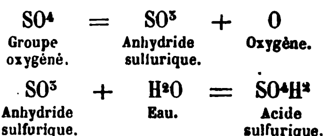
2° Remplaçons le chlorure cuivrique par le sulfate cuivrique. Le courant décomposera ce sel en cuivre qui se déposera sur l'électrode négative et en SO^4 qui se portera sur l'électrode positive. Là ce groupe oxygéné, qui n'offre aucune stabilité, se dédouble en SO^3 qui, fixant de l'eau, formera de l'acide sulfurique, et en O qui se dégage autour de l'électrode positive.

Ce dédoublement de SO^4 constitue une action secondaire. L'action principale qui s'accomplit par le travail du courant est exprimée par l'équation suivante :



$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{SO^4Cu} = \underset{\text{Cuivre.}}{Cu} + \underset{\text{Groupe oxygéné.}}{SO^4}$$

Les actions secondaires sont les suivantes :

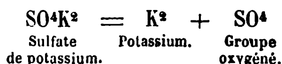


$$\underset{\text{Groupe oxygéné.}}{SO^4} = \underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O}$$

$$\underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2}$$

3° Soumettons maintenant à l'action du courant du sulfate de potassium. Une solution de ce sel, colorée par du sirop de violettes, se trouve dans le tube en U. Dès que le courant y passe, nous voyons des bulles de gaz se dégager autour des deux électrodes. De l'oxygène devient libre autour de l'électrode positive, comme dans le cas précédent; en même temps le liquide qui remplit cette branche se colore en rouge : c'est l'indice de la présence de l'acide sulfurique formé autour de l'électrode positive.

Le gaz qui se dégage autour de l'électrode négative est de l'hydrogène : il provient de l'action secondaire qu'exerce sur l'eau le potassium qui s'est porté au pôle négatif. Il s'est formé ainsi de la potasse caustique qui a verdi le sirop de violettes. L'action principale qui s'est accomplie par le courant est donc exprimée comme dans le cas précédent par l'équation :



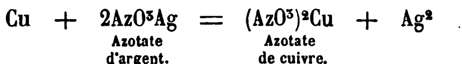
$$\underset{\text{Sulfate de potassium.}}{SO^4K^2} = \underset{\text{Potassium.}}{K^2} + \underset{\text{Groupe oxygéné.}}{SO^4}$$

Le métal électro-positif s'est porté au pôle négatif; le groupe oxygéné électro-négatif s'est porté au pôle positif. Mais ces deux éléments ainsi séparés ont provoqué ou éprouvé des actions secondaires

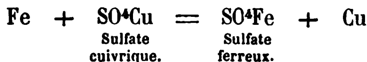
dépendantes du travail de la pile. Le potassium a décomposé l'eau, groupe oxygéné s'est dédoublé comme il a été dit précédemment. On voit par ces exemples que les sels, quelle que soit leur nature, rouvent le même genre de décomposition lorsqu'on les soumet à ction de la pile. Ils se partagent en deux éléments. Le premier est ectro-positif et se rend au pôle négatif, c'est le métal. Le second t électro-négatif et se rend au pôle positif, que ce soit un corps nple tel que le chlore, ou un groupe oxygéné tel que SO^4. Et l'on it que de tels groupes jouent dans les sels oxygénés exactement le ème rôle que le chlore dans les chlorures. Telle est l'action prin-pale, c'est-à-dire la décomposition due au travail de la pile, dé-mposition qu'on nomme *électrolyse.*

Action des métaux sur les sels. — Les métaux peuvent se placer les uns les autres de leurs solutions salines.

Expériences. 1° Dans une solution d'azotate d'argent, on plonge e lame de cuivre : le cuivre précipite l'argent et entre en solution ıs forme d'azotate de cuivre.



2° Dans une solution de sulfate de cuivre, on plonge une lame de • : celle-ci se recouvre à l'instant d'une couche de cuivre métal-ue et le fer entre en dissolution sous forme de sulfate.

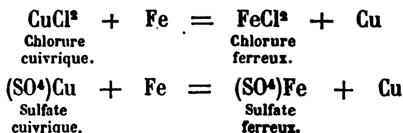


3° Dans une solution étendue d'acétate de plomb, on plonge une ne de zinc autour de laquelle sont enroulés des fils de laiton (al-ge de zinc et de cuivre). Le zinc va déplacer lentement le plomb i s'attachera en lamelles brillantes sur les fils de laiton. Ceux-ci issent par prendre l'aspect de feuilles de fougère et portent alors nom d'*arbre de Saturne.*

Nous avons déjà appelé l'attention sur ces phénomènes de dépla-ment des métaux les uns par les autres (p. 19). Richter, de Berlin, ıi les étudia en 1792, a remarqué le premier que les métaux se dé-àcent ainsi de leurs solutions salines, sans que l'état de neutralité : ces dernières soit troublé. Un sel neutre étant précipité par un étal, il en résulte un *nouveau sel neutre.* Le sulfate ferreux, formé

par l'action du fer sur le sulfate cuivrique, est neutre comme celui-ci.

Remarquons encore que les chlorures se comportent à cet égard comme les sels proprement dits. Le fer déplace le cuivre du chlorure, comme il déplace le cuivre du sulfate. Dans le premier cas, il se porte sur Cl^2, dans le second sur SO^4 et, dans cette circonstance encore, ce dernier groupe se comporte comme le chlore.



$$CuCl^2 + Fe = FeCl^2 + Cu$$

Chlorure cuivrique. — Chlorure ferreux.

$$(SO^4)Cu + Fe = (SO^4)Fe + Cu$$

Sulfate cuivrique. — Sulfate ferreux.

Le tableau suivant indique l'ordre d'après lequel les métaux précipitent les solutions salines.

SELS DONT LES SOLUTIONS SONT PRÉCIPITABLES PAR CERTAINS MÉTAUX.

Sels d'étain.		réduits par le fer et le zinc.
Sels d'antimoine.		
Sels de bismuth.		
Sels de plomb.		
Sels de cuivre.		
Sels de mercure.	réduits par le fer et le zinc et par tous les métaux qui précèdent.	
Sels d'argent. Sels de platine. Sels d'or.	réduits par le fer, le zinc, le manganèse, le cobalt et tous les métaux qui précèdent.	

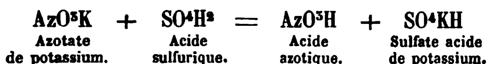
LOIS DE BERTHOLLET.

Pour terminer cette étude générale des sels, il nous reste à indiquer les faits relatifs à l'action qu'exercent sur eux les acides et les bases et à l'action réciproque des sels eux-mêmes. Ces faits ont été principalement établis et discutés par Berthollet, qui a fait ressortir, dans ces fortes études, l'influence des conditions physiques, telles que l'insolubilité et la volatilité, sur la marche des décompositions chimiques.

Action des acides sur les sels. — Lorsqu'on ajoute à un sel *métallique* un acide, c'est-à-dire un sel d'hydrogène, ce dernier tend

:hanger ses éléments avec le premier, de telle sorte qu'il se forme nouveau sel métallique et un nouvel acide.

:xpérience. J'ajoute de l'acide sulfurique à de l'azotate de potas-n en poudre, et je vois ce dernier se dissoudre, en partie, à froid; est formé du sulfate acide de potassium et de l'acide azotique.



$$AzO^3K + SO^4H^2 = AzO^3H + SO^4KH$$

Azotate de potassium. — Acide sulfurique. — Acide azotique. — Sulfate acide de potassium.

ais il s'en faut que cette réaction soit complète. Si puissant qu'il , l'acide sulfurique ne parvient pas à décomposer, à froid, la to-é de l'azotate de potassium; une portion de ce dernier demeure térée en présence d'un excès d'acide sulfurique, de telle sorte la liqueur épaisse et fumante que nous avons formée renferme éalité deux acides et deux sels, savoir :

De l'acide sulfurique.
De l'acide azotique.
Du sulfate acide de potassium.
De l'azotate de potassium.

es choses se passent ici comme si deux acides étaient en présence ıe seule base. Il s'établit une lutte entre eux; ils tendent à se tager la base, qui est la potasse, de telle sorte que chacun en sa-: une portion.

a décomposition de l'azotate de potassium par l'acide sulfurique st donc pas complète; elle s'arrête au moment où l'acide azotique ; en liberté peut lutter avec l'acide sulfurique pour le partage de ıase. Il s'établit alors un état d'équilibre entre les deux acides, demeurent en présence des deux sels.

lais cet état d'équilibre est instable, et diverses circonstances ıvent le troubler.

e chauffe le mélange acide; le voilà qui dégage des vapeurs blan-s abondantes. C'est de l'acide azotique qui se volatilise. Mais ide sulfurique, devenant ainsi prépondérant dans le mélange, lécomposer une nouvelle portion de l'azotate de potassium, et, 'acide azotique mis en liberté continue à se volatiliser sous l'in-ınce de la chaleur, il est clair que rien ne pourra plus s'opposer ı décomposition complète de l'azotate de potassium par l'acide furique. L'acide azotique, qui seul empêchait, par sa présence, te décomposition totale, s'est pour ainsi dire dérobé.

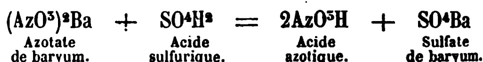
'elle est l'influence de la *volatilité* ou de l'*état gazeux* sur la

marche des décompositions; elle se fait sentir au plus haut degré pour des acides plus volatils que l'acide azotique, tels que les acides carbonique et sulfureux. Nous savons que les carbonates et les sulfites sont facilement et entièrement décomposés par les acides énergiques.

Si la volatilité des acides favorise ainsi la décomposition de leurs sels, l'*insolubilité* peut jouer un rôle analogue.

Expériences. 1° Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de silicate de potassium; j'obtiens immédiatement un précipité gélatineux d'acide silicique, en même temps qu'il se forme du chlorure de potassium. La décomposition est complète, car l'acide silicique est insoluble.

2° Dans une solution d'azotate de baryum, je verse de l'acide sulfurique; j'obtiens immédiatement un précipité de sulfate de baryum, en même temps que de l'acide azotique est mis en liberté.



$$(AzO^3)^2Ba + SO^4H^2 = 2AzO^3H + SO^4Ba$$

Azotate de baryum. — Acide sulfurique. — Acide azotique. — Sulfate de baryum.

La décomposition est complète, car le sulfate de baryum est insoluble.

Dans ces deux réactions, le partage de la base entre les deux acides ne peut pas s'effectuer par la raison qu'un des produits se dérobe par son insolubilité. Dans le premier cas, c'est l'acide nouvellement formé qui se précipite; dans le second, c'est le sel nouvellement formé qui se dépose à l'état insoluble.

Influence de la masse. Une dernière circonstance peut influer sur la marche de ces décompositions : c'est la *masse* des corps qui sont en présence.

En traitant, dans la première expérience, l'azotate de potassium par l'acide sulfurique, nous avons ajouté ce dernier en quantité suffisante pour produire la double décomposition. Si nous en avions ajouté un grand excès, il est clair qu'il serait devenu prépondérant dans le mélange et qu'il eût déplacé une portion plus considérable d'acide azotique.

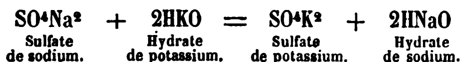
Cette influence de la masse se fait sentir pour des acides très faibles et leur permet de déplacer des acides plus puissants qu'eux. Introduisez une petite quantité de phosphate tricalcique dans de l'eau chargée d'acide carbonique, ce dernier, suppléant à son énergie *par sa masse*, enlèvera au phosphate une portion de sa base. Il se

ıera du bicarbonate calcique et du phosphate acide de calcium, deux solubles.

lle est, d'après Berthollet, l'influence de l'insolubilité et de la ilité sur les phénomènes de double décomposition ; telle est, autre côté, l'influence de la masse. Les mêmes conditions in- ɜnnent de la même manière dans les réactions que nous allons er.

tion des bases sur les sels. — Nous ne considérerons ici 'action des bases solubles, c'est-à-dire des hydrates alcalins.

périences. 1° Je verse une solution de potasse caustique dans olution de sulfate de sodium. Rien ne se produit en apparence; , conformément au principe de partage que nous avons établi haut, il est probable que la potasse aura mis en liberté une ine quantité de soude caustique.

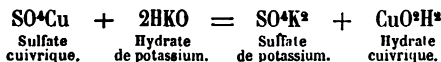


$$SO^4Na^2 + 2HKO = SO^4K^2 + 2HNaO$$

is cette décomposition n'a pu être complète et la liqueur doit rmer quatre corps, savoir :

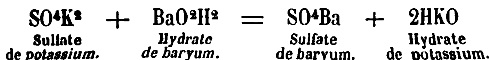
Du sulfate de sodium.
Du sulfate de potassium.
De l'hydrate de sodium.
De l'hydrate de potassium.

Si, dans une solution de sulfate de cuivre, je verse de la po- caustique, j'obtiens un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique. décomposition est complète, grâce à l'insolubilité de l'hy- cuivrique, qui ne peut entrer en partage avec la potasse.



$$SO^4Cu + 2HKO = SO^4K^2 + CuO^2H^2$$

Si, dans une solution de sulfate potassique, je verse une solu- l'hydrate de baryum, il se forme un précipité de sulfate de ba- , et de la potasse caustique reste en solution. Dans ce cas e, la décomposition est complète, grâce à l'insolubilité du e de baryum. La potasse ne peut entrer en partage avec la e, car celle-ci se dérobe tout entière à l'état de sulfate in- le.

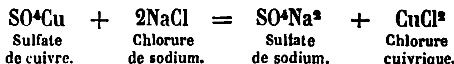


$$SO^4K^2 + BaO^2H^2 = SO^4Ba + 2HKO$$

Action des sels sur les sels. — Elle découle naturellement des principes que nous venons de poser en traitant de l'action des acides sur les sels. De fait, ces derniers possèdent la même constitution que les acides et doivent donner naissance, en réagissant sur les sels, à des phénomènes du même ordre. Ce sont des échanges d'éléments, des doubles décompositions, qui se produisent et qui vont plus ou moins loin, suivant les conditions physiques des corps qui prennent naissance, et aussi suivant la masse relative des corps qui réagissent.

Considérons en premier lieu l'action réciproque des sels solubles.

Expériences. 1° Dans la solution bleue du sulfate cuivrique, je verse une solution de chlorure de sodium ; il ne se forme point de précipité, mais la liqueur prend une teinte verte. Cette couleur est celle du chlorure cuivrique, et je puis supposer que ce sel s'est formé par l'action réciproque du chlorure de sodium sur le sulfate cuivrique.


$$SO^4Cu + 2NaCl = SO^4Na^2 + CuCl^2$$

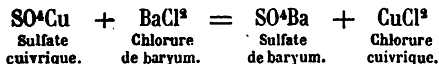
Mais cet échange d'éléments entre le sulfate cuivrique et le chlorure de sodium s'arrête avant que la décomposition de ces deux sels soit complète. Une partie de l'un et de l'autre demeure inaltérée en présence des deux corps qui se sont formés. La liqueur verte que nous avons obtenue renferme donc, en réalité, quatre sels, savoir :

Du sulfate cuivrique,
Du chlorure sodique,
Du sulfate sodique,
Du chlorure cuivrique.

Les proportions respectives dans lesquelles ces sels existent dans le mélange dépendent de diverses circonstances. M. Malaguti a démontré que, dans des cas de ce genre, c'est l'énergie des affinités des acides pour les bases qui règle la décomposition. L'acide le plus énergique tend à s'emparer de la base la plus puissante, et la proportion du sel ainsi formé demeure prédominante dans le mélange. Ainsi il s'établit entre les éléments en présence une sorte de lutte dans laquelle les plus forts l'emportent, sans que néanmoins les plus faibles soient annihilés. Ce conflit aboutit à un état d'équilibre qui ne serait troublé que si l'un des produits venait à se soustraire

on insolubilité, à l'action des autres. Cette dernière condition alise dans les expériences suivantes.

Je verse dans la solution bleue du sulfate cuivrique, du ure du baryum; il se forme immédiatement un précipité de e barytique et du chlorure cuivrique, qui colore la liqueur en



$$SO^4Cu + BaCl^2 = SO^4Ba + CuCl^2$$

Sulfate cuivrique. Chlorure de baryum. Sulfate de baryum. Chlorure cuivrique.

la décomposition est complète en raison de l'insolubilité du e de baryum. Ce sel est entraîné par la cohésion, en dehors sphère d'action de ceux qui restent en solution. Les portions d formées, disparaissant ainsi, sont remplacées par d'autres, éaction une fois commencée s'achève dans le même sens, de orte que le sulfate cuivrique se convertit tout entier en sulfate que.

Une solution concentrée de chlorure de sodium ne détermine trouble dans une solution concentrée de sulfate de magné- Pourtant nous devons admettre qu'il y a échange d'éléments la liqueur renferme quatre sels, savoir :

Du sulfate de magnésium,
Du chlorure de sodium,
Du sulfate de sodium,
Du chlorure de magnésium.

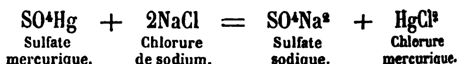
'on expose cette solution à l'action d'un froid intense, elle a déposer, en effet, des cristaux de sulfate de sodium, tandis u chlorure de magnésium restera en solution. (Balard.) Des sels qui sont en présence, le sulfate de sodium est le moins e : il se dépose, et dès ce moment la double décomposition con- dans le même sens jusqu'à ce que la plus grande partie du de magnésium, ait disparu de la solution.

s pourrions développer ce sujet par d'autres exemples. Ceux ous avons cités suffisent pour mettre dans son vrai jour le pe de ces doubles décompositions.

utons que si l'on opère par la voie sèche et à une température , la volatilité des produits qui peuvent prendre naissance sur la marche des réactions une influence analogue à celle ous venons de signaler pour l'insolubilité.

érience. Si l'on *chauffe au bain* de sable, dans un matras de

verre, un mélange intime de sulfate mercurique et de chlorure sodium, on voit se former, à la voûte du matras, un sublimé chlorure mercurique.

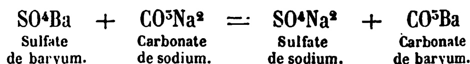


$$SO^4Hg + 2NaCl = SO^4Na^2 + HgCl^2$$

Sulfate mercurique. Chlorure de sodium. Sulfate sodique. Chlorure mercurique.

Action des sels solubles sur les sels insolubles. — l compléter cet exposé, il nous reste à indiquer d'une manière s maire, l'action que les sels solubles exercent sur les sels insolu Elle est analogue à celle que nous venons d'étudier, c'est dire q est caractérisée par un échange d'éléments qui tend à s'ét Bornons-nous à un seul exemple.

Expérience. Si l'on fait bouillir pendant longtemps une so de carbonate de sodium avec du sulfate de baryum, on consta ce sel éprouve une décomposition partielle. Il se convertit en nate de baryum, insoluble comme le sulfate, et la solution se d'une certaine quantité de sulfate de sodium.



$$SO^4Ba + CO^3Na^2 = SO^4Na^2 + CO^3Ba$$

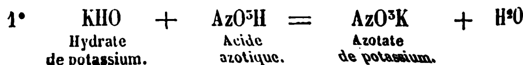
Sulfate de baryum. Carbonate de sodium. Sulfate de sodium. Carbonate de baryum.

Cette décomposition est d'autant plus complète que l'on fait sur le sulfate une plus forte proportion de carbonate sodiqu comme dans quelques-unes des expériences précédentes, l'infl des masses s'exerce d'une manière évidente.

En terminant ces études, nous donnons quelques indicatio la composition et les propriétés des genres de sels les plus i tants, qui sont les azotates, les sulfates et les carbonates.

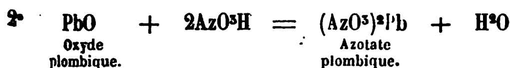
AZOTATES.

Composition. — L'acide azotique étant AzO^3H, les azotate ferment le groupe oxygéné (AzO^3) uni à un métal qui remplac drogène de l'acide. Ils renferment un ou plusieurs groupes suivant la nature du métal ou, si l'on veut, de l'oxyde qui a l'acide azotique. Exemple :



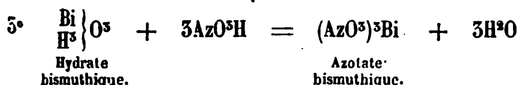
$$1° \quad KHO + AzO^3H = AzO^3K + H^2O$$

Hydrate de potassium. Acide azotique. Azotate de potassium.



2° $PbO + 2AzO^3H = (AzO^3)^2Pb + H^2O$

Oxyde plombique. — Azotate plombique.



3° $\left.\begin{matrix}Bi\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3AzO^3H = (AzO^3)^3Bi + 3H^2O$

Hydrate bismuthique. — Azotate bismuthique.

Nous bornant à ces exemples, nous constatons :

1° Que le potassium, de même qu'il s'unit à 1 atome de chlore pour former du chlorure de potassium KCl, s'unit à un groupe AzO^3 pour former de l'azotate de potassium.

2° Que le plomb qui s'unit à 2 atomes de chlore pour former du chlorure de plomb, $PbCl^2$, s'unit aussi à deux groupes (AzO^3), pour former de l'azotate de plomb.

3° Que le bismuth, qui s'unit à 3 atomes de chlore pour former du chlorure de bismuth, $BiCl^3$, s'unit aussi à 3 groupes (AzO^3), pour former de l'azotate de bismuth.

Dans le chlorure	$Cl\overset{\prime}{K}$	le potassium est monoatomique.
Dans le chlorure	$Cl^2\overset{\prime\prime}{Pb}$	le plomb est diatomique.
Dans le chlorure	$Cl^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$	le bismuth est triatomique.

Dans les azotates, ces 3 métaux jouent le même rôle que dans le chlorure, et nous pouvons dire, d'une manière générale, que les azotates métalliques renferment un métal uni à autant de fois (AzO^3) que ce métal compte d'atomicités.

Le potassium monoatomique est uni à. .	AzO^3	dans	$(AzO^3)\overset{\prime}{K}$.
Le plomb diatomique.	$2AzO^3$	dans	$(AzO^3)^2\overset{\prime\prime}{Pb}$.
Le bismuth triatomique.	$3AzO^3$	dans	$(AzO^3)^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$.

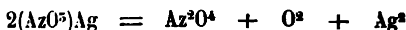
Telle est la loi de composition des azotates.

Propriétés. — Tous les azotates sont solubles dans l'eau. Quelques-uns se déposent de leurs solutions à l'état de cristaux hydratés. Tel est l'azotate cuivrique qui cristallise avec 6 molécules d'eau à une basse température.

D'autres se déposent en cristaux anhydres. Tels sont les azotates de potassium, de sodium, de baryum, de plomb, d'argent.

Tous les azotates sont décomposables par la chaleur et les produits de cette décomposition varient avec la nature de l'azotate et la température. Ainsi, *l'azotate de potassium* donne d'abord de l'a-

zotite qui finit par se décomposer lui-même en azote, oxygène et oxyde de potassium. Les azotates de baryum, de plomb, donnent du peroxyde d'azote, de l'oxygène et un résidu d'oxyde. L'azotate d'argent donne du peroxyde d'azote, de l'oxygène et un résidu de métal.

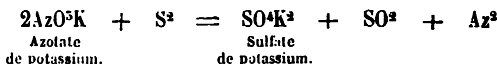


$$2(AzO^5)Ag = Az^2O^4 + O^2 + Ag^2$$

On le voit, tous les azotates laissent dégager de l'oxygène, lorsqu'on les chauffe. Riches en oxygène ils en constituent une source abondante : aussi sont-ils réduits facilement par tous les corps qui ont pour cet élément une grande affinité.

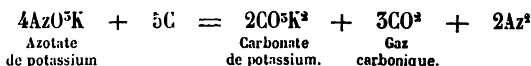
Le soufre, le charbon, le phosphore, certains métaux s'oxydent avec énergie lorsqu'on les chauffe avec les azotates

Expériences. 1° Chauffons du soufre avec de l'azotate de potassium; il se formera du sulfate de potassium; il se dégagera du gaz sulfureux et de l'azote.



$$\underset{\text{Azotate de potassium.}}{2AzO^5K} + S^2 = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{SO^4K^2} + SO^2 + Az^2$$

2° Je projette de l'azotate de potassium en poudre sur un charbon ardent, le sel fond et active la combustion du charbon en produisant une vive déflagration. Il fuse, comme on dit. Il se forme du carbonate et il se dégage du gaz carbonique et de l'azote.



$$\underset{\text{Azotate de potassium}}{4AzO^5K} + 5C = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{2CO^3K^2} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{3CO^2} + 2Az^2$$

Caractères distinctifs. — Tous les azotates fusent lorqu'on les projette sur un charbon incandescent.

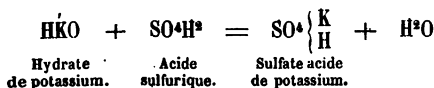
L'acide sulfurique concentré en chasse, à froid déjà, et plus facilement lorsqu'on chauffe, des vapeurs blanches d'acide azotique. Mêlés à de la limaille de cuivre et traités par l'acide sulfurique concentré, ils laissent dégager des vapeurs rouges.

Lorsqu'on ajoute à la solution d'un azotate son volume d'acide sulfurique concentré, et qu'on introduit dans ce mélange un cristal de sulfate ferreux, celui-ci se colore rapidement en brun et communique cette couleur à la liqueur elle-même. Dans cette réaction très-sensible, l'acide azotique est réduit par le sulfate ferreux à l'état de bioxyde d'azote, lequel colore l'excès de sel ferreux en brun (p. 160).

solution d'un azotate, additionnée d'acide sulfurique, décolore ution de sulfate d'indigo lorsqu'on porte la liqueur à l'ébulli-

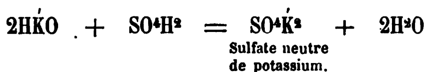
SULFATES.

mposition. — L'acide sulfurique SO^4H^2 renferme deux s d'hydrogène capables d'être remplacés par un métal. Il se un sulfate neutre lorsque tous deux sont remplacés par une ité équivalente de métal. Il se forme un sulfate acide lors- seul de ces atomes d'hydrogène est remplacé par un seul de métal. L'hydrogène de l'acide est enlevé par l'oxygène xydes ou des hydrates qui viennent saturer plus ou moins étement l'acide sulfurique. Il peut se présenter plusieurs



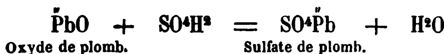
$$\overset{\prime}{HKO} + SO^4H^2 = SO^4\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + H^2O$$

Hydrate de potassium. — Acide sulfurique. — Sulfate acide de potassium.



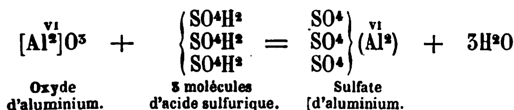
$$2H\overset{\prime}{K}O + SO^4H^2 = SO^4\overset{\prime}{K}^2 + 2H^2O$$

Sulfate neutre de potassium.



$$\overset{\prime\prime}{Pb}O + SO^4H^2 = SO^4\overset{\prime\prime}{Pb} + H^2O$$

Oxyde de plomb. — Sulfate de plomb.



$$\overset{VI}{[Al^2]}O^3 + \left\{\begin{matrix}SO^4H^2\\SO^4H^2\\SO^4H^2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}SO^4\\SO^4\\SO^4\end{matrix}\right\}\overset{VI}{(Al^2)} + 3H^2O$$

Oxyde d'aluminium. — 3 molécules d'acide sulfurique. — Sulfate d'aluminium.

s exemples nous font voir que tous les sulfates renferment le pe (SO^4) qui est uni dans l'acide sulfurique à 2 atomes d'hydro- . Ce groupe est diatomique : il faut donc que dans les sulfates il uni à une quantité de métal représentant 2 atomes d'hydrogène. t uni :

un atome d'un métal monoatomique et à un atome d'hydrogène dans les fates acides $SO^4\left\{\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right.$.

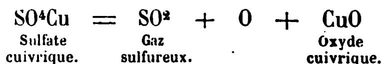
2 atomes d'un métal monoatomique dans les sulfates neutres SO^4R^2.

1 atome d'un métal *diatomique dans* les sulfates neutres SO^4R.

Ces cas sont très-simples. Il n'en est pas ainsi du quatrième o nous considérons la saturation de l'acide sulfurique par un oxyd R^2O^3, tel que l'oxyde ferrique ou aluminique. Chacun des tro atomes d'oxygène de l'oxyde R^2O^3, enlevant H^2 à une molécule (SO^4H^2 il en résulte que le métal qui était combiné à $3O''$ va s'un maintenant à $3(SO^4)''$. Les 2 atomes de métal R^2 qui se sont su stitués à 3 H^2 dans 3 molécules de SO^4H^2 équivalent donc à 6 at mes d'hydrogène. Ils sont hexatomiques, ce qu'on marque par l'i dice ^{VI}.

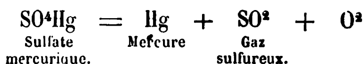
Propriétés. — Les sulfates sont généralement solubles da l'eau. Ceux de baryum, de strontium, de plomb sont insoluble Les sulfates de calcium, d'argent et le sulfate mercureux sont p solubles.

Les sulfates alcalins, ainsi que ceux de calcium, de baryum, strontium, de magnésium, de plomb sont indécomposables par chaleur. Les autres se décomposent à une température élevée. reste généralement un résidu d'oxyde, tandis qu'il se dégage du g sulfureux et de l'oxygène. C'est ainsi que se décomposent, à u chaleur rouge intense, les sulfates de zinc et de cuivre.



$$SO^4Cu = SO^2 + O + CuO$$

Dans le cas où l'oxyde est réductible par la chaleur, il ne re que du métal.



$$SO^4Hg = Hg + SO^2 + O^2$$

Les sulfates $(SO^4)^3R^2$ se décomposent à une basse température dégageant des vapeurs d'acide sulfurique anhydre et en laissant r résidu de sesquioxyde.

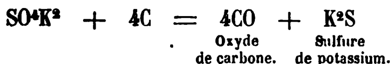


$$(SO^4)^3Fe^2 = Fe^2O^3 + 3SO^3$$

La réduction des sulfates s'accomplit facilement par l'action d corps avides d'oxygène tels que le charbon.

Expérience. Qu'on chauffe au rouge vif dans une cornue mélange intime de sulfate de potassium avec un excès de charb et qu'on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air, on obtiendra u *poudre* noire qui, projetée dans l'air, y produira une gerbe d'éti

:elles. C'est le *pyrophore de Gay-Lussac.* Il doit sa propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air au sulfure de potas-sium très-divisé qu'il renferme et qui attire l'oxygène avec une grande énergie. Le sulfure s'est formé en vertu de la réaction sui-vante :



$$SO^4K^2 + 4C = 4CO + K^2S$$

Oxyde de carbone. Sulfure de potassium.

Les sulfates de baryum et de calcium se convertissent, de même, en sulfures, par l'action du charbon à une haute température.

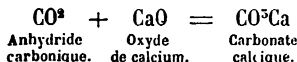
Les autres sulfates se réduisent aussi, dans ces circonstances, mais les produits varient. Il se dégage du gaz carbonique ou de l'oxyde de carbone, du gaz sulfureux, et il reste un résidu d'oxyde ou de métal.

Caractères distinctifs. — Traités par l'acide sulfurique, les sulfates ne dégagent aucun gaz. Ils ne fusent point sur les charbons ardents. Leurs solutions donnent avec l'azotate de baryum un préci-pité blanc de sulfate de baryum, insoluble dans l'acide azotique. Ce précipité préalablement lavé et séché, étant calciné avec un excès de charbon, laisse un résidu de sulfure de baryum. Ce dernier, humecté d'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène sulfuré, facile à reconnaître à son odeur.

CARBONATES.

Composition. — L'acide carbonique est bibasique comme l'acide sulfurique. On ne le connaît pas à l'état d'hydrate, et les carbonates se forment par fixation directe de l'anhydride sur les oxydes ou les hydrates métalliques.

Exposez à l'air un morceau de chaux vive, cet oxyde attirera à la fois l'humidité et le gaz carbonique de l'air et se convertira en carbonate :



$$CO^2 + CaO = CO^3Ca$$

Anhydride carbonique. Oxyde de calcium. Carbonate calcique.

Les carbonates renferment donc le groupe CO^3 uni à un métal. Dans l'acide carbonique hydraté, ce groupe serait uni à 2 atomes d'hydrogène. La composition des carbonates les plus simples est donc exprimée par les formules suivantes :

CO^3H^2 acide carbonique hydraté (inconnu).

$CO^3 \left\{ \begin{matrix} R' \\ H \end{matrix} \right.$ carbonates monométalliques (bicarbonates).

$CO^3R'^2$ carbonates neutres.

CO^3M'' id. id.

Dans ces formules, R' représente un métal monoatomique, tel que le potassium, qui équivaut à 1 atome d'hydrogène, M'' un métal diatomique tel que le calcium, qui équivaut à 2 atomes d'hydrogène.

Propriétés. — Les carbonates alcalins sont seuls solubles dans l'eau pure. Les autres y sont insolubles, mais ils se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Les carbonates solubles possèdent une réaction alcaline. Il en est de même des carbonates monométalliques des métaux alcalins, composés qu'on nomme ordinairement bicarbonates, tels que le bicarbonate de potassium, $CO^3 \left\{ \begin{matrix} K \\ H. \end{matrix} \right.$

Tous les carbonates sont décomposables par la chaleur, à l'exception des carbonates alcalins. Dans cette décomposition, il se dégage du gaz carbonique et il reste un résidu d'oxyde ou de métal, si l'oxyde est réductible. C'est ainsi que les carbonates de magnésium, de calcium, de zinc, de plomb, de cuivre, laissent après leur calcination un résidu d'oxyde, le carbonate d'argent un résidu de métal.

Le carbonate de baryum n'est décomposé que très-lentement au rouge blanc. On facilite sa décomposition en le chauffant dans un courant de vapeur d'eau.

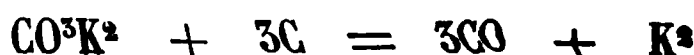
Les corps avides d'oxygène agissent sur les carbonates comme sur les oxydes : ils les réduisent lorsque la base est réductible. Telle est l'action du *charbon* sur les carbonates.

Expérience. Qu'on chauffe du carbonate de cuivre avec du charbon, il se dégagera du gaz carbonique et il restera du cuivre métallique.



$$2CO^3Cu + C = 3CO^2 + 2Cu$$

Dans cette expérience, il se dégage du gaz carbonique, car l'oxyde cuivrique est facilement réductible par le charbon. Il n'en est pas de même de l'oxyde de potassium. Aussi le carbonate de potassium n'est-il réduit par le charbon qu'à une très-haute température avec dégagement d'oxyde de carbone.



$$CO^3K^2 + 3C = 3CO + K^2$$

ɪn chauffe du carbonate de baryum avec du charbon, il a, de même, du gaz oxyde de carbone, mais il restera d'oxyde de baryum, car celui-ci est irréductible par le



$$CO^3Ba + C = 2CO + BaO$$

hore décompose tous les carbonates.

ce. 1° Au fond d'un petit tube fermé par un bout, j'ai morceau de phosphore, puis j'y ai versé du carbonate de n desséché. Je chauffe au rouge la partie du tube qui ɜ dernier ; cela fait, si je plonge tout le fond du tube dans le phosphore va passer en vapeur sur le carbonate in-. Celui-ci sera décomposé, avec formation de phosphate charbon. Après le refroidissement, le contenu du tube

ɪd d'un creuset A on a placé un petit creuset de terre, lu phosphore. Au-dessus du couvercle, percé de trous, ier creuset, on a disposé des bâtons de craie qui rem- grand creuset. On chauffe celui-ci au rouge blanc dans ı à double grille, et quand la craie est arrivée à l'incan- ı y fait arriver de la vapeur de phosphore, en plaçant ıarbons sur la seconde grille. La craie est rapidement : il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme un phosphate et de phosphure calciques.

nélange qui sert à la préparation de l'hydrogène phos- 74).

res distinctifs. — Traités par l'acide sulfurique, les aissent dégager un gaz incolore, incombustible, éteignant combustion et troublant l'eau de chaux.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

s étudié, dans les pages précédentes, la composition et s générales des combinaisons métalliques. Cette étude é dans les métaux des aptitudes très-diverses, une combinaison qui est variable et qui se manifeste par le ou moins grand d'autres atomes que ces métaux peu- A cet égard, ces derniers présentent des différences celles que nous avons signalées pour les métalloïdes.

En les comparant entre eux, on en découvre quelques-uns qui se rapprochent par la structure atomique de leurs combinaisons, et qu'on est autorisé, en conséquence, à réunir en un seul groupe. On arrive ainsi à partager les métaux en familles analogues à celle que M. Dumas a établies le premier pour les métalloïdes, et l'o voit que la composition générale des composés métalliques fourni les éléments d'une classification naturelle des métaux. Pourtant, s le principe est excellent, son application soulève des difficultés qu la science n'a pas résolues complétement. En conséquence, nou nous bornerons à quelques indications très-sommaires sur ce suje

Il est un certain nombre de métaux qui sont incapables de fix plus d'un atome de chlore, de brome, d'iode. Les composés ain formés répondent donc, dans leur constitution atomique, aux acid chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. Si l'on compare le chl rure de potassium ou le chlorure d'argent à l'acide chlorhydriqu on voit qu'un atome de potassium ou un atome d'argent y occup pour ainsi dire, la place que l'atome d'hydrogène occupe dans l'aci chlorhydrique. Les atomes du potassium et de l'argent équivale donc à ceux de l'hydrogène, quant à leur puissance de combinaiso Les autres métaux alcalins, tels que le sodium, le lithium, sont da le même cas, et font partie du même groupe. Leurs chlorures, br mures, iodures, qu'on a réunis dans le tableau suivant, possèd une composition analogue.

MÉTAUX MONOATOMIQUES.	CHLORURES MONOATOMIQUES.	BROMURES MONOATOMIQUES.	IODURES MONOATOMIQU
	$Cl\overset{'}{H}$	$Br\overset{'}{H}$	$I\overset{'}{H}$
Potassium $\overset{'}{K}$.	$Cl\overset{'}{K}$	$Br\overset{'}{K}$	$I\overset{'}{K}$
Sodium $\overset{'}{Na}$.	$Cl\overset{'}{Na}$	$Br\overset{'}{Na}$	$I\overset{'}{Na}$
Lithium $\overset{'}{Li}$.	$Cl\overset{'}{Li}$	$Br\overset{'}{Li}$	$I\overset{'}{Li}$
Argent $\overset{'}{Ag}$	$Cl\overset{'}{Ag}$	$Br\overset{'}{Ag}$	$I\overset{'}{Ag}$

Leurs oxydes correspondent à l'eau. Ils renferment 2 atom métal pour 1 atome d'oxygène. Leurs sulfures correspond

ydrogène sulfuré. Ils renferment 2 atomes de métal pour un
ome de soufre. Des oxydes et des sulfures on peut rapprocher les
drates et sulfhydrates qui possèdent une constitution atomique
alogue.

Type H^2O		Type H^2S	
OXYDES.	HYDRATES.	MONOSULFURES.	SULFHYDRATES.
K^2O	KHO	K^2S	KHS
Na^2O	NaHO	Na^2S	NaHS
Ag^2O	»	Ag^2S	»

De même, les sels formés par ces métaux, possèdent une composition semblable. Il en est ainsi pour les azotates ou les sulfates e nous prendrons pour exemples.

Acide azotique AzO^3H	Acide sulfurique SO^4H^2	
AZOTATES	SULFATES	SULFATES ACIDES
AzO^3K	SO^4K^2	SO^4KH
AzO^3Na	SO^4Na^2	SO^4NaH
AzO^3Ag	SO^4Ag^2	»

On le voit, dans toutes ces combinaisons, les métaux dont il s'agit nplacent l'hydrogène, atome par atome ; ils possèdent la même issance de combinaison que ce gaz : on les qualifie de *monoatomiques*.

D'autres métaux manifestent une puissance de combinaison dou- : un atome de ces métaux est capable de remplacer 2 atomes hydrogène. Il peut se combiner, par conséquent, avec deux atomes chlore, de brome, d'iode, avec 1 atome d'oxygène, 1 atome de ufre. Dans les chlorures de ces métaux, les deux atomicités qui sident dans le métal sont satisfaites par les deux atomicités qui sident dans 2 atomes de chlore. Dans les oxydes, les deux atomicités qui résident dans un atome de métal, sont satisfaites par s 2 atomicités (unités d'affinité) qui résident dans un atome d'oxyne. On nomme ces métaux *diatomiques*. Ils sont fort nombreux, et uvent être partagés en plusieurs groupes. Un des plus naturels mprend le baryum, le strontium, le calcium, le plomb ; le tableau ivant comprend les principales combinaisons de ces métaux.

MÉTAUX DIATOMIQUES.		CHLORURES.	OXYDES.	AZOTATES.	SULFATES.
		2HCl	H^2O	$2AzO^3H$	SO^4H^2
Baryum. . .	$\overset{''}{Ba}$	$\overset{''}{Ba}Cl^2$	$\overset{''}{Ba}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Ba}$	$SO^4\overset{''}{Ba}$
Strontium. .	$\overset{''}{Sr}$	$\overset{''}{Sr}Cl^2$	$\overset{''}{Sr}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Sr}$	$SO^4\overset{''}{Sr}$
Calcium. . .	$\overset{''}{Ca}$	$\overset{''}{Ca}Cl^2$	$\overset{''}{Ca}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Ca}$	$SO^4\overset{''}{Ca}$
Plomb. . . .	$\overset{''}{Pb}$	$\overset{''}{Pb}Cl^2$	$\overset{''}{Pb}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Pb}$	$SO^4\overset{''}{Pb}$

On sait que les métaux de ce groupe forment avec l'oxygène, non-seulement les protoxydes $\overset{''}{R}O$, mais aussi les bioxydes RO^2. Ils sont donc capables de former deux oxydes, tandis qu'ils ne donnent qu'un seul chlorure $\overset{''}{R}Cl^2$. Ainsi le baryum forme un protoxyde BaO, un bioxyde de BaO^2, un bichlorure $BaCl^2$. On ne connaît pas de tétrachlorure de baryum : Il n'est donc pas probable que le baryum puisse jouer le rôle d'un métal tétratomique. Comment se fait-il que ce métal parvienne à fixer, dans le bioxyde, 2 atomes d'oxygène, alors qu'il est incapable de se combiner avec 4 atomes de chlore qui équivalent à 2 atomes d'oxygène ; en d'autres termes, quel est le rôle qu'il joue dans le bioxyde qui semble correspondre au tétrachlorure. On peut admettre qu'il est diatomique dans le bioxyde comme dans le protoxyde, et que la constitution de BaO^2 est analogue à celle du peroxyde d'hydrogène que nous avons indiquée page 86, Les deux atomes d'oxygène perdent deux atomicités en se soudant entre eux : ils en gardent 2 pour fixer le baryum diatomique. Ainsi, dans le protoxyde de baryum O est soudé au baryum par ses deux atomicités ; dans le bioxyde 2O sont unis au métal, chacun par une atomicité. Si, conformément à nos conventions, nous marquons par un trait d'union l'échange de 2 atomicités, nous pourrons représenter de la manière suivante les rapports des atomes dans les protoxydes et dans les bioxydes dont il s'agit.

Ba = O Protoxyde de baryum.	Ba O - O Bioxyde de baryum.

Tels sont les raisonnements à l'aide desquels la théorie parvient à fixer les rapports entre les atomes dans un corps donné.

Mais poursuivons la comparaison entre les métaux qu'on peut qualifier de diatomiques.

Le magnésium, radical de la magnésie, se rattache au calcium, et constitue en quelque sorte le noyau d'une série qu'on nomme magnésienne. Cette série comprend le magnésium, le zinc, le cobalt, le nickel. Le manganèse et le fer d'un côté, et d'un autre côté le cuivre, s'y rattachent par quelques traits de ressemblance. Dans leurs combinaisons les plus stables, et généralement les plus importantes, ces métaux jouent le rôle d'éléments diatomiques. Tous forment des bichlorures $\overset{''}{R}Cl^2$, des oxydes $\overset{''}{R}O$. Mais, par d'autres combinaisons, le manganèse et le fer s'éloignent des autres métaux de ce groupe, pour se rapprocher du chrome et de l'aluminium. Le cuivre, qui tient au magnésium par la série des combinaisons cuivriques, se rapproche du mercure par la série des combinaisons cuivreuses.

Le bismuth (qu'on peut ranger à côté de l'antimoine) et l'or sont des métaux *triatomiques* dans leurs combinaisons les plus importantes. Ils forment des chlorures $\overset{'''}{Bi}Cl^3$, $\overset{'''}{Au}Cl^3$.

Il existe un groupe de métaux qu'on peut qualifier de *tétratomiques* parce qu'ils manifestent 4 atomicités dans leurs principaux composés. Ce sont l'étain, le titane, auxquels on peut rattacher le zirconium. Ils forment des chlorures $\overset{IV}{R}Cl^4$, et des anhydrides $\overset{IV}{R}O^2$. Dans le chlorure stannique $SnCl^4$, l'étain se montre saturé de chlore. Il n'en peut fixer plus de 4 atomes : il est tétratomique dans cette combinaison saturée. Mais il peut se contenter de 2 atomes de chlore, formant ainsi le chlorure stanneux $SnCl^2$. Il n'y est point saturé de chlore, car le bichlorure peut encore en fixer deux atomes. Dans le bichlorure, l'étain ne manifeste que deux atomicités.

De même, le chlorure ferreux $FeCl^2$ peut absorber du chlore pour former du chlorure ferrique. Ce dernier renferme 2 atomes de fer et 6 atomes de chlore. Ces deux atomes de fer existent dans toutes les combinaisons ferriques. Ils sont en possession de 6 atomicités, car ils sont unis dans le chlorure ferrique à 6 atomes de chlore. Ils constituent un couple hexatomique.

Les combinaisons manganiques, chromiques, aluminiques, possèdent la même constitution que les combinaisons ferriques.

COMBINAISONS.	CHLORURES.	OXYDES.	SULFATES.
Ferriques.	Fe^2Cl^6	Fe^2O^3	$(SO^4)^3Fe^2$
Manganiques.	Mn^2Cl^6	Mn^2O^3	$(SO^4)^3Mn^2$
Chromiques.	Cr^2Cl^6	Cr^2O^3	$(SO^4)^3Cr^2$
Aluminiques.	Al^2Cl^6	Al^2O^3	$(SO^4)^3Al^2$

Le tableau suivant donne un aperçu de la constitution des principales combinaisons métalliques. Les métaux que nous avons choisis pour exemples sont d'atomicité diverse. Remarquons qu'on a désigné sous le nom de ferricum le couple de 2 atomes de fer, qui existe dans les combinaisons ferriques.

MÉTAUX.	CHLORURES.	OXYDES.	AZOTATES.	SULFATES.
Métal monoatomique potassium $\overset{\prime}{K}$	$\overset{\prime}{K}Cl$	$\overset{\prime}{K}^2O$	$AzO^3\overset{\prime}{K}$	$SO^4\overset{\prime}{K}^2$
Métal diatomique baryum. . . $\overset{\prime\prime}{Ba}$	$\overset{\prime\prime}{Ba}Cl^2$	$\overset{\prime\prime}{Ba}O$	$(AzO^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba}$	$SO^4\overset{\prime\prime}{Ba}$
Métal triatomique bismuth. . . $\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$	$\overset{\prime\prime\prime}{Bi}Cl^3$	$\overset{\prime\prime\prime}{Bi}^2O^3$	$(AzO^3)^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$	$(SO^4)^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}^2$
Métal tétratomique étain. . . . $\overset{IV}{Sn}$	$\overset{IV}{Sn}Cl^4$	$\overset{IV}{Sn}O^2$	»	»
Métal hexatomique ferricum. $[\overset{VI}{Fe^2}]$	$[\overset{VI}{Fe}]^2Cl^6$	$[\overset{VI}{Fe^2}]O^3$	$(AzO^3)^6[\overset{VI}{Fe^2}]$	$(SO^4)^3[\overset{VI}{Fe^2}]$

Telles sont les données que la théorie de l'atomicité fournit à la classification des métaux.

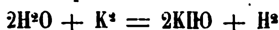
POTASSIUM

$K = 39,1$

Découvert par H. Davy en 1807.

Voici, sous la forme globulaire une substance grise, molle, que l'ongle entame facilement. Elle est terne extérieurement; mais, au moment où on la coupe avec des ciseaux, elle montre une surface brillante. Ce corps est le métal potassium, radical de la potasse.

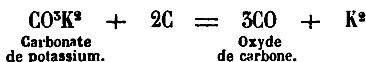
ience. J'en jette un fragment sur l'eau, il rougit aussitôt et à la surface du liquide, en brûlant avec une flamme violette. ent, il disparaît en faisant entendre une petite explosion. illant phénomène de combustion est dû à l'énergie avec la potassium décompose l'eau.



$$2H^2O + K^2 = 2KHO + H^2$$

ogène mis en liberté s'enflamme au contact du métal incan- L'hydrate de potassium formé se dissout dans l'eau à la expérience, mais sa température étant très-élevée au mo- la dissolution, et sa combinaison avec l'eau dégageant le la chaleur, il en résulte une formation subite de vapeur ui donne lieu à une petite explosion.

aration et propriétés — On prépare aujourd'hui le po- en décomposant son carbonate par le charbon à une très- mpérature.



$$\underset{\text{Carbonate de potassium.}}{CO^3K^2} + 2C = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{3CO} + K^2$$

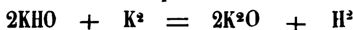
cine le mélange au rouge blanc dans une bouteille en fer çoit les vapeurs dans un récipient en cuivre. Le potassium ense en globules ou en masses irrégulières encore impré- charbon et d'une substance noire. Pour le purifier, on le ans une cornue de fer, et on le recueille dans un récipient e rempli d'huile de naphte.

paration du potassium est une opération dangereuse. Elle u à la formation de divers produits accessoires parmi les- aut signaler une substance noire qui fait quelquefois explo- ntanément au contact de l'air.

assium fond à 62°,5 (Bunsen). A la température rouge, il ébullition. Sa vapeur est verte. Exposé à l'air, il en attire avec avidité en même temps qu'il décompose la vapeur A une température peu élevée, il s'enflamme et se con- oxyde.

OXYDES DE POTASSIUM.

toxyde de potassium K^2O se forme lorsqu'on abandonne des minces de potassium à l'air sec, ou lorsqu'on chauffe de de potassium avec du potassium.



$$2KHO + K^2 = 2K^2O + H^2$$

C'est une substance d'un blanc grisâtre qui s'unit à l'eau a une énergie extrême, en formant de l'hydrate de potassium.



$$K^2O + H^2O = 2KHO$$

Il se forme un tétroxyde de potassium K^2O^4 lorsqu'on chauffe potassium dans un excès d'oxygène.

Ces oxydes sont peu connus.

HYDRATE DE POTASSIUM OU POTASSE CAUSTIQUE.

KHO.

Pour préparer ce corps important, on fait bouillir 1 parti carbonate de potassium avec 12 parties d'eau, et l'on ajoute p peu à la liqueur bouillante un lait de chaux, c'est-à-dire d chaux éteinte, délayée dans l'eau. La chaux s'empare de l'acide bonique pour former du carbonate insoluble, et la potasse reste dissolution. La décomposition terminée, on laisse reposer la liqu puis on la tire à clair et on l'évapore rapidement. On fond le sidu dans une bassine en argent, et on le coule soit sur des ta

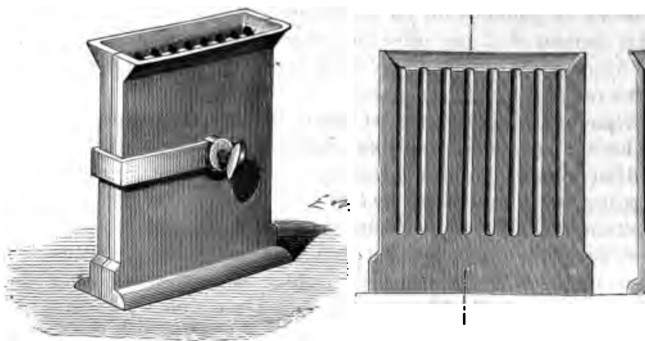


Fig. 97.

de pierre, soit dans des moules métalliques qu'on nomme *gotières*. (*fig*. 97).

Ce produit porte le nom de *potasse à la chaux*. Il est im On le débarrasse de la chaux et des sels de potassium qu'il renfermer, notamment du carbonate qui se forme de nou

ant l'évaporation, en le traitant par l'alcool qui dissout la po-
s. On décante la solution alcoolique, et, après avoir chassé
ool par la distillation, on évapore à siccité dans une bassine
rgent et on fond le résidu. On obtient ainsi la *potasse à
ool.*

potasse caustique récemment fondue se présente en fragments
cs, opaques, à cassure fibreuse, présentant une densité de 2,1.
fond au rouge et se volatilise au rouge blanc; elle n'est point
mposée par la chaleur. Exposée au contact de l'air, elle en
e l'humidité et l'acide carbonique, et tombe en déliquescence.
est très-soluble dans l'eau et s'y dissout avec dégagement de
ur. On connaît un hydrate $KHO + 2H^2O$ qui se dépose en
oèdres aigus du sein d'une solution chaude et très-con-
rée.

hydrate de potassium est décomposé au rouge blanc par le fer :
forme un oxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène et du po-
um en vapeur.

r cette réaction purement chimique, Gay-Lussac et Thenard
fondé autrefois un procédé de préparation de potassium. Jus-
là ce métal n'avait été obtenu par H. Davy qu'en petit quantité,
l'électrolyse de l'hydrate de potassium.

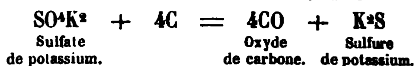
potasse possède une causticité extrême. Mise en contact avec
eau, elle la ramollit et la détruit. C'est sur cette propriété que
nde son emploi en chirurgie, comme *pierre à cautère*. La po-
e manifeste au plus haut degré les propriétés d'un *alcali* : solu-
lité dans l'eau, pouvoir de neutraliser les acides et de décom-
r un grand nombre de solutions métalliques, action corrosive
les tissus. Cette alcalinité se manifeste par l'action que les solu-
s les plus faibles de potasse exercent sur le sirop de violette
lles verdissent, ou sur la teinture de tournesol rougie par les
es, qu'elles ramènent au bleu.

SULFURES DE POTASSIUM.

potassium brûle dans la vapeur de soufre. Il s'unit à ce corps
proportions différentes, de manière à former les sulfures K^2S,
K^2S^3, K^2S^4, K^2S^5.

monosulfure de potassium se forme lorsqu'on chauffe au rouge

le sulfate dans un courant de gaz hydrogène ou dans un creuset brasqué avec du charbon et couvert (*). (Voy. page 292.)



$$SO^4K^2 + 4C = 4CO + K^2S$$

Sulfate de potassium. Oxyde de carbone. Sulfure de potassium.

On obtient ainsi une masse rougeâtre, déliquescente et caustique.

Lorsqu'on fond un mélange de soufre et de carbonate de potassium, il se dégage du gaz carbonique et l'on obtient, par le refroidissement, une masse brune qu'on désigne sous le nom de *foie de soufre*. Suivant la température et les proportions de soufre employées, c'est un mélange de *polysulfure de potassium* avec du sulfate ou de l'hyposulfite et du carbonate non décomposé. Avec un excès de soufre on obtient du pentasulfure de potassium. Le foie de soufre se dissout dans l'eau, avec une couleur d'un jaune brun.

Il se forme aussi du *pentasulfure de potassium* et de l'hyposulfite lorsqu'on fait bouillir la potasse caustique avec un excès de fleur de soufre. La solution filtrée est brune. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle laisse dégager de l'hydrogène sulfuré et donne un dépôt pulvérulent jaunâtre de soufre très-divisé.



$$K^2S^5 + 2HCl = 2KCl + H^2S + S^4$$

CHLORURE DE POTASSIUM.

KCl

On trouve ce sel, cristallisé en cubes, dans le voisinage des fumaroles du Vésuve et en couches minces dans les dépôts salins de Stassfurth, en Prusse. Dans cette dernière localité on rencontre aussi un chlorure double de magnésium et de potassium $KCl, MgCl^2 + 6H^2O$. Il suffit de dissoudre ce sel double dans l'eau chaude pour que la plus grande partie du chlorure de potassium se dépose par le refroidissement, le chlorure de magnésium restant en solution.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes ; des solutions renfermant de la potasse libre le laissent quelquefois déposer en octa-

(*) On nomme creuset brasqué un creuset de terre dans lequel on a fortement tassé du poussier de charbon humecté avec de l'eau gommée, et qu'on a ensuite calciné. On dépose les substances que l'on veut réduire dans une cavité creusée dans la brasque.

Il est inaltérable à l'air. Il est doué d'une saveur analogue à du chlorure de sodium. Il est plus soluble dans l'eau que ce er et produit un plus grand abaissement de température en s'y .vant. 1 partie de chlorure de potassium exige à 17°,5, 3 par- 'eau pour se dissoudre. 100 parties d'eau à 0° dissolvent 29,23 es de chlorure de potassium et 0,2738 en plus pour chaque de température.

IODURE DE POTASSIUM.

KI

ici un corps très-important par l'usage qu'on en fait en méde- On l'obtient en ajoutant de l'iode en poudre à de la potasse ique, jusqu'à ce qu'elle soit complétement neutralisée. Il se e de l'iodure et de l'iodate de potassium. Ce dernier se préci- On évapore le tout à siccité et on porte le résidu au rouge pour ertir l'iodate en iodure. En reprenant la masse par l'eau bouil- et en concentrant la solution, on obtient par le refroidisse- de beaux cristaux cubiques d'iodure de potassium.

s cristaux sont anhydres, opaques. L'iodure de potassium fond uge sans décomposition. Sa saveur est salée et légèrement âcre. parties d'eau en dissolvent 143 p. à 18°.

périences. 1° J'ajoute à une solution d'iodure de potassium ode en poudre. Celui-ci se dissout en abondance en formant iqueur d'un brun foncé. C'est l'iodure ioduré de potassium.

Je verse de l'acide azotique dans la solution d'iodure de po- um. Il se forme immédiatement un dépôt d'iode en même temps se dégage des vapeurs rouges, si la solution est concentrée.



$$KI + 2AzO^3H = AzO^3K + H^2O + AzO^2 + I$$

tte décomposition de l'iodure de potassium s'effectue au sein queurs très-étendues. Elle peut servir à déceler les plus petites s de ce sel, si l'on ajoute préalablement à la liqueur une dé- on d'amidon ; on observe alors une coloration bleue.

AZOTATE DE POTASSIUM.

AzO^3K

sel important, anciennement connu sous le nom de *nitre* ou *tre*, imprègne le sol et s'effleurit quelquefois à sa surface dans

certaines contrées, telle que l'Inde, l'Égypte, la Perse, la Hongrie, l'Espagne. Pour l'obtenir, il suffit de lessiver les terres qui en sont imprégnées et d'évaporer la solution.

Il est moins abondant dans nos climats. Il prend naissance partout où des substances organiques azotées se décomposent en présence de la potasse. Ainsi, il existe en petite quantité dans le sol de nos caves, dans les murs humides, dans les matériaux proven des démolitions. Il est mélangé avec une certaine quantité d'azot de sodium et avec un grand excès d'azotates de calcium et de magnésium. Autrefois les salpêtriers lessivaient ces matériaux pour procurer le nitre, et transformaient en azotate de potassium tous les azotates contenus dans la lessive. Dans le temps où le nitre ét rare en France, on avait même soin d'en provoquer la formati dans les *nitrières artificielles*. On abandonnait au contact de l'a et l'on arrosait fréquemment avec des urines ou des eaux de fumie des mélanges de matières animales et de cendres de bois additi nées de chaux. Aujourd'hui, une partie de l'azotate de potassi employée dans les arts est obtenue par double décomposition av l'azotate de sodium du Pérou. On emploie pour cela deux procédé

Le premier consiste à ajouter l'azotate de sodium à une soluti concentrée et bouillante de carbonate de potassium : du carbonate d sodium, moins soluble que ce dernier sel, se précipite et continue se déposer pendant la concentration. On l'enlève. La solution, qu renferme de l'azotate de potassium, très-soluble à chaud, laisse déposer ce sel par le refroidissement.

Un second procédé consiste à décomposer l'azotate de sodium par le chlorure de potassium. Le mélange des solutions saturées et bouillantes laisse déposer du chlorure de sodium qu'on sépare. Par le refroidissement, l'azotate de potassium se dépose.

Propriétés. — Ce sel cristallise, par le refroidissement de sa solution aqueuse, en longs prismes à 6 pans, terminés par des pointements à 6 faces. Le plus souvent ces cristaux sont cannelés ou strié Ils appartiennent au système orthorhombique. Ils possèdent une saveur fraîche et un peu amère.

L'azotate de potassium fond vers 350°. A une température plus élevée, il laisse dégager de l'oxygène et se convertit en azotite AzO^2K, qui se décompose à son tour à une forte chaleur rouge, en laissant un mélange d'oxyde et de peroxyde de potassium.

L'azotate de potassium est très-soluble dans l'eau chaude : 100 par

d'eau qui n'en dissolvent que 13,32 parties à 0°, et que 29,0 es à 18°, en prennent 236 parties à 97° et 246 parties à 100°. facilité avec laquelle l'azotate de potassium perd son oxygène ı contient presque la moitié de son poids) le rend apte à oxyme foule de corps.

périences. Sur un charbon ardent je projette une petite quanle salpêtre pulvérisé ; il fond et se décompose en activant la ustion du charbon au point de contact : on dit que l'azotate otassium fuse sur les charbons ardents. Il se convertit alors rbonate.

poudre à canon est un mélange intime de salpêtre, de charıt de soufre. Tout le monde sait que la combustion de cette re est instantanée et donne lieu à la formation subite de progazeux. On peut exprimer cette décomposition d'une manière ale en disant que le charbon se porte sur l'oxygène de l'azole potassium pour former des gaz carbonique et oxyde de carque l'azote devient libre, et que le soufre s'unit au potassium former du sulfure. Le mélange portant dans son sein tout gène qui doit effectuer la combustion, il en résulte que celle-ci s'accomplir dans un espace limité et clos. On comprend donc a puissance explosive de la poudre soit due à l'évolution subite ; masse de gaz dont le volume est augmenté par l'élévation de npérature.

SULFATE DE POTASSIUM.



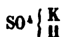
SO^4K^2

sel est obtenu, comme produit accessoire, dans diverses opéıs industrielles. Il se dépose des eaux mères des soudes de ı (page 132) lorsque celles-ci sont exposées à une basse temre. On peut l'obtenir en saturant par le carbonate de potasse ıte acide de potassium qui se forme dans la préparation de l'aotique par décomposition de l'azotate de potassium par l'acide que, procédé peu usité aujourd'hui.

istallise en prismes à 4 pans ou en doubles pyramides à 6 ppartenant au système orthorhombique. Ces cristaux sont nhydres, inaltérables à l'air, fusibles au rouge sans décom1. Ils sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool

absolu. 100 parties d'eau n'en dissolvent à 0° que 8,36 parti pour chaque degré au-dessus 0part.,1741 en plus.

SULFATE ACIDE DE POTASSIUM.



$SO^4 \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right.$

On obtient ce sel en fondant 13 parties de sulfate neutre 8 parties d'acide sulfurique concentré. La masse saline étant r par l'eau bouillante, la solution convenablement concentrée déposer des octaèdres rhomboïdaux ou des cristaux tabulair partenant au système orthorhombique.

Le sulfate acide de potassium est beaucoup plus soluble l'eau que le sulfate neutre; sa solution est acide. Fortement ch il abandonne d'abord de l'eau, puis de l'acide sulfurique an et laisse du sulfate neutre.

CHLORATE DE POTASSIUM.



ClO^3K

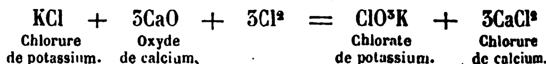
Ce sel prend naissance, en même temps que le chlorure, pa tion du chlore sur une solution concentrée de potasse ou de c nate de potassium :



$$6Cl + 6KHO = ClO^3K + 5KCl + 3H^2O$$

Moins soluble que le chlorure, il se dépose, en grande parti sein de la liqueur saturée de chlore. On le purifie par de nouv cristallisations.

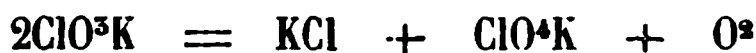
Dans les arts, on l'obtient en faisant réagir le chlore en vase et à chaud, sur un mélange de chaux, de chlorure de potassiu d'eau. Il se forme du chlorate et du chlorure de calcium : en sence du chlorure de potassium, le chlorate de calcium se co tit en chlorate de potassium et en chlorure de calcium très- ble. On filtre à chaud. Le chlorate de potassium se dépose p refroidissement.



$$\underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + \underset{\text{Oxyde de calcium.}}{3CaO} + 3Cl^2 = \underset{\text{Chlorate de potassium.}}{ClO^3K} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{3CaCl^2}$$

Le chlorate de potassium se présente en lames rhomboï incolores. Lorsqu'ils sont minces, ces cristaux offrent des r

isés. Ils fondent à 400°. A une température plus élevée, le chlo-
ite de potassium se décompose en oxygène, chlorure et perchlorate
; potassium, lequel se décompose à son tour, lorsqu'on chauffe
ivantage :



$$2ClO^3K = KCl + ClO^4K + O^2$$



$$ClO^4K = KCl + O^4$$

Le chlorate de potassium fuse sur les charbons. Mêlé avec du
ufre, il détone par le choc ; la détonation est plus forte lorsqu'on
mplace le soufre par le phosphore.

Il est peu soluble dans l'eau froide. 100 parties d'eau en dissol-
nt 3,3 parties à 0° ; 8,44 parties à 24°,4. Il est beaucoup plus so-
le dans l'eau bouillante.

PERCHLORATE DE POTASSIUM.



ClO^4K

Ce sel se forme par l'action de la chaleur sur le chlorate ou par
lle de l'acide sulfurique sur le même sel (page 124). Il est très-
u soluble dans l'eau, dont il exige 65 parties à 15° pour se dis-
udre. Il cristallise en prismes orthorhombiques, transparents,
hydres. Au-dessus de 400° il se décompose en chlorure et en oxy-
ne.

CARBONATES DE POTASSIUM.

Carbonate dipotassique. CO^3K^2. — Le carbonate dit neutre
ste dans le produit que le commerce livre sous le nom de po-
se et qui est importé en grandes quantités de Russie et d'Améri-
e. On l'obtient, dans ces contrées, en lessivant (épuisant par
u) les cendres du bois, évaporant la lessive à siccité, et calci-
nt le résidu à l'air. La *potasse* ainsi obtenue est du carbonate
pur mêlé à d'autres sels de potassium, notamment à du chlorure
à du sulfate, et à de petites quantités de silicate. Elle ne ren-
me guère que 60 à 80 pour 100 de carbonate.

On obtient, dans l'industrie du sucre de betterave, des quantités
ables de carbonate de potassium en évaporant les liqueurs aqueuses
restent après la distillation des mélasses fermentées, et qu'on
mme *vinasses*, soumettant le résidu à la calcination, au contact

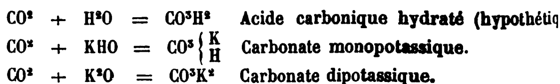
de l'air. On obtient ainsi des masses salines (salins) qu'on par des lessivages et des cristallisations méthodiques (Dubru

Pour obtenir le carbonate pur, on calcine au rouge le ta tartrate acide de potassium (voy. plus loin). On obtient ain masse noire qui cède à l'eau du carbonate de potassium. O pore cette solution.

Le carbonate neutre de potassium est très-soluble dans 1 partie du sel anhydre se dissolvant dans 1,05 partie d'eau dans 0,49 partie d'eau à 70° (Osann). La solution présen réaction franchement alcaline. Très-concentrée à chaud, elle déposer, par le refroidissement, des octaèdres rhomboïda renferment $CO^3K^2+2H^2O$.

Carbonate monopotassique. — Lorsqu'on dirige un c de gaz carbonique dans une solution concentrée de carbo potassium, ce gaz est absorbé et il se forme des cristaux q un carbonate monopotassique, ordinairement nommé bica de potasse. Ce sel renferme CO^3KH.

Il représente, en quelque sorte, l'acide carbonique hydra un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome de pota



$$CO^2 + H^2O = CO^3H^2 \quad \text{Acide carbonique hydraté (hypothétiq}$$
$$CO^2 + KHO = CO^3\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. \quad \text{Carbonate monopotassique.}$$
$$CO^2 + K^2O = CO^3K^2 \quad \text{Carbonate dipotassique.}$$

Le carbonate monopotassique cristallise facilement en p clinorhombiques. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau carbonate neutre. La solution soumise à l'ébullition laisse d du gaz carbonique.

Caractères des sels de potassium. — Ils commun aux flammes une teinte violette. Leurs solutions ne sont pré ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, le carbonate de sodium.

L'acide perchlorique y fait naître un précipité blanc de p rate.

Le chlorure de platine y produit un précipité jaune de cl double de platine et de potassium $2KCl,PtCl^4$.

L'acide hydrofluosilicique (page 210) y forme un précipité gélatineux, qui constitue un fluosilicate de potassium.

SODIUM

Na = 23

uvert par Humphry Davy, préparé en grand et étudié par M. H. Sainte-Claire Deville

)n prépare le sodium en décomposant le carbonate par le char-
. M. H. Sainte-Claire Deville prescrit d'ajouter une petite quan-
de craie à ce mélange dans le but de le rendre infusible. L'opé-
on s'exécute dans de grands cylindres en fonte, entourés d'un

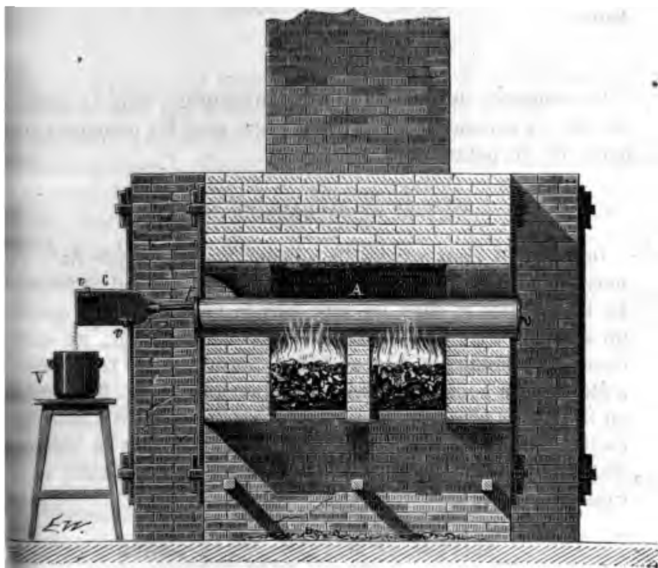


Fig. 98.

réfractaire et qu'on porte à une très-haute température. La va-
r est reçue dans des récipients aplatis où elle se condense et
ù le sodium liquide s'écoule dans un vase.

e métal est mou à la température ordinaire. Il est doué d'un
t argentin. Il fond à 90°,6 et distille au rouge. Il est bien moins
de d'oxygène *que le potassium.* Aussi peut-on le fondre à l'air

sans qu'il prenne feu. Projeté sur l'eau, il fond et tournoie à l surface du liquide en faisant entendre un bruissement. L'eau est d composée avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate d sodium. La réaction est analogue à celle du potassium sur l'e (page 301); elle est moins énergique, mais elle se termine souve par une explosion.

Lorsqu'on le projette sur de l'eau chaude ou sur de l'eau épai avec de l'amidon ou de la gomme et dont la consistance l'empê de tourner rapidement, le globule de sodium s'échauffe as pour mettre le feu à l'hydrogène, qui brûle al . avec une flam jaune.

Les composés du sodium sont très-répandus dans la nature. offrent, en général, une grande analogie avec les composés corr pondants du potassium.

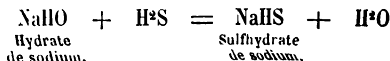
OXYDES ET HYDRATE DE SODIUM.

On connaît deux oxydes de sodium, un protoxyde Na^2O et bioxyde Na^2O^2. L'hydrate de sodium NaHO est souvent employé d les laboratoires et dans les arts sous le nom de *soude causti* On le prépare en décomposant le carbonate sodique, en solu étendue et bouillante, par un lait de chaux, selon le procédé a été indiqué pour la potasse caustique (page 302). Il se prés en fragments blancs qui, exposés à l'air, en attirent l'humidité l'acide carbonique, et finissent par se transformer en une m sèche de carbonate. La soude est très-soluble dans l'eau et tr caustique.

SULFURE ET SULFHYDRATE DE SODIUM.

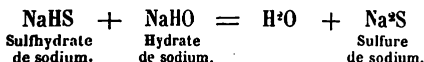
On prépare le sulfure de sodium Na^2S à l'aide du procédé vant :

On divise en 2 parties égales une solution concentrée de so caustique ; on sature la première moitié par du gaz sulfhydriq il se forme un sulfhydrate de sodium.



$$\underset{\text{Hydrate de sodium.}}{NaHO} + H^2S = \underset{\text{Sulfhydrate de sodium.}}{NaHS} + H^2O$$

A ce sulfhydrate, on ajoute ensuite l'autre moitié de la solution » soude caustique et l'on concentre à l'abri du contact de l'air. Il dépose des cristaux hydratés de sulfure sodium.



$$NaHS + NaHO = H^2O + Na^2S$$

Sulfhydrate de sodium. — Hydrate de sodium. — Sulfure de sodium.

Ces cristaux sont des prismes rectangulaires terminés par des »intements à 4 faces. Purs, ils sont incolores. Ils sont très-solubles ıns l'eau.

CHLORURE DE SODIUM.



NaCl

Ce corps est le sel commun ou sel marin. Il est très-répandu ıns la nature. On le rencontre à l'état solide sous forme de sel :mme, dont il existe des dépôts considérables dans divers pays, en ıgleterre, dans le Cheshire; en Gallicie, près de Wielizka; dans district de Salzbourg, à Hallein; en Bavière, à Reichenhall; en -usse, à Stassfurth; en France, à Dieuze, Vic, Varangeville, Mon-orot, etc. Les belles mines de sel gemme de Dieuze (Meurthe) ont é inondées récemment.

Les eaux de la mer renferment une forte proportion de chlo-ıre de sodium. Ce sel existe, en outre, dans un grand nombre eaux minérales dont il constitue l'élément le plus abondant ıage 82).

En France, la plus grande partie du sel livré à la consommation rovient de l'évaporation de l'eau de mer dans les *marais salants* ıs côtes de l'Océan, et surtout dans les *salins* du Midi. Ce sont de ıstes bassins où l'on amène l'eau de la mer. Elle forme une nappe eu profonde, sans cesse balayée par les vents chauds de l'été. Elle : concentre ainsi, et cette concentration est favorisée par le mou-:ment qu'on leur fait subir, car on les dirige sans cesse d'un assin ou d'un compartiment dans un autre, jusqu'à ce qu'elles rrivent enfin dans les *aires* ou dans les *tables sonnantes* où elles ıissent déposer le sel. Les eaux mères, qu'on sépare du sel, ren-:rment, indépendamment d'un excès de chlorure de sodium, du ulfate de magnésium et des sels de potassium. En les exposant une basse température, on en retire du sulfate de sodium qui e forme par double décomposition entre le chlorure de sodium

et le sulfate de magnésium. Les nouvelles eaux mères laissent déposer d'abord du sulfate double de potassium et de magnésium, puis du chlorure double de magnésium et de potassium (Balard). C'est dans ces dernières eaux mères que M. Balard a découvert le brome en 1826.

On obtient du chlorure de sodium par l'évaporation des sources salées. Cette évaporation se pratique dans de vastes chaudières ou bassins en tôle. Le sel marin cristallise de la liqueur chaude. Un sulfate double de calcium et de sodium qui est peu soluble se dépose à la longue dans les bassins.

Dans quelques localités où les eaux ne sont pas chargées d'une proportion suffisante de sel, on leur fait subir une concentration peu coûteuse par l'évaporation spontanée dans des *bâtiments de graduation*. Ce sont d'immenses piles rectangulaires de fagots, orientées suivant la direction des vents régnants, et du haut desquelles on fait continuellement tomber l'eau salée. Celle-ci ruisselle le long des fagots, se divise, s'étale en nappes minces et présente ainsi une large surface à l'air libre. Ce sont là de bonnes conditions pour une évaporation rapide. On achève la concentration à feu nu dans de grandes chaudières en tôle forte.

Le chlorure de sodium cristallise en cubes du sein de sa solution aqueuse. Généralement ces cristaux sont petits, et un grand nombr d'individus se trouvent soudés et dispo sés symétriquement de manière à form des pyramides creuses qu'on nomme *tr mies* (*fig.* 99). Ces cristaux sont anhydre mais renferment une petite quantité d'e interposée. Lorsqu'on les chauffe, ils d crépitent, cette eau étant vaporisée et vapeur séparant brusquement les cri taux. Le sel gemme se rencontre quelquefois cristallisé en cub transparents, en octaèdres ou en formes intermédiaires. Au roug le chlorure de sodium fond et se prend par le refroidissement e une masse cristalline. A la chaleur blanche il se volatilise. Il e très-soluble dans l'eau, et sa solubilité n'augmente pas avec la tem pérature. D'après Gay-Lussac :

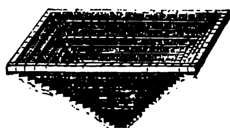


Fig. 99.

1 partie de sel marin se dissout dans	2,78	parties d'eau	à	14°
—	2,7	—		60°
—	2,48	—		109°,7

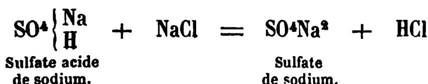
a solution saturée bout à 109°,7 ; sa densité est de 1.205 à 8°.
e chlorure de sodium est insoluble dans l'alcool absolu.

SULFATE DE SODIUM.



On l'obtient dans les arts en décomposant le chlorure de sodium : l'acide sulfurique (page 115).

Cette opération, qui constitue la première phase de la fabrication la soude artificielle (page 316) s'exécute dans un four à réverbère i est en communication avec des appareils propres à condenser cide chlorhydrique. Elle donne d'abord lieu à la formation d'un lfate acide de sodium (page 115) lequel, à une température élevée, agit sur un excès de chlorure de sodium.



Depuis quelques années on fabrique de grandes quantités de sul-e de sodium en soumettant à un refroidissement intense les eaux ères des marais salants (Balard) (p. 313).

Le sulfate de sodium se dépose du sein de l'eau en prismes cli-rhombiques à 4 pans, renfermant 10 molécules d'eau de cristal-ation ; ces cristaux s'effleurissent à l'air. Ils possèdent une saveur lée, amère, désagréable. Ils sont très-solubles dans l'eau et pré-ntent un maximum de solubilité à 33°.

D'après Gay-Lussac :

100 parties d'eau	dissolvent	12	p. de sulfate	de sodium	à	0°
—	—	48	p.	—	—	18°
—	—	100	p.	—	—	25°
—	—	332,6	p.	—	—	33°
—	—	263	p.	—	—	50°

Lorsqu'on chauffe la solution, saturée à 33°, elle laisse déposer du lfate de sodium anhydre, en octaèdres orthorhombiques, analo-les aux cristaux de sulfate de sodium anhydre qu'on rencontre ns la nature (thenardite).

Sulfate acide de sodium, $SO^4\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right.$. On peut obtenir ce sel en solvant dans l'*eau des quantités* équivalentes de sulfate d

sodium neutre et d'acide sulfurique. Par le refroidissement de l solution saturée on obtient des prismes clinorhombiques, qui ren ferment, d'après Mitscherlich, 2 molécules d'eau de cristallisatio Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et présentent une save acide. L'alcool les décompose en acide sulfurique qui se dissout en sulfate neutre qui se précipite.

CARBONATE DE SODIUM.



CO^3Na^2

Ce sel important, connu sous le nom de soude ou de sel de soud est préparé dans l'industrie sur une immense échelle. On l'empl dans les arts pour la fabrication du savon et du verre, pour le bla chiment et pour d'autres usages. On l'a d'abord retiré des cendr des fucus et varechs, qui fournissaient autrefois la *soude d'Alican* Aujourd'hui on le fabrique avec le chlorure de sodium et cette f brication, qu'on doit à Leblanc, se décompose en trois opératio distinctes : 1° transformation du chlorure de sodium en sulf par l'acide sulfurique ; 2° transformation du sulfate de sodium carbonate par calcination avec un mélange de craie et de charbo 3° lessivage de la masse calcinée et évaporation de la lessive. No n'avons à décrire ici que les deux dernières opérations qui s exécutées dans des fours à réverbère dont la voûte très-surbaiss est léchée par la amme du combustible (*fig.* 100).

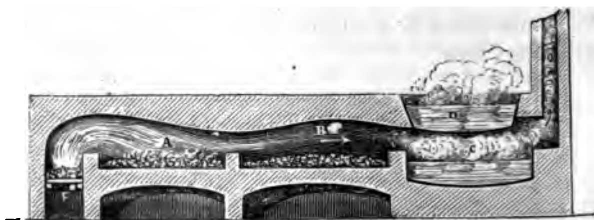


Fig. 100.

Un mélange de 1000 p. de sulfate de sodium, de 1040 p. de cr et de 580 gr. de charbon est introduit d'abord dans le compartime B de ce four, où il se sèche. On le fait passer ensuite dans le compa timent A, où la température est très-élevée. Le sulfate de sodiu

est réduit par le charbon en sulfure. Ce dernier réagissant sur la craie, il se forme du carbonate de sodium et du sulfure de calcium. (Kolb.)

La réaction définitive pourrait être représentée par l'équation suivante :



$$SO^4Na^2 + CO^3Ca + C^4 = CO^3Na^2 + CaS + 4CO$$

On sait toutefois que des réactions accessoires s'accomplissent en même temps ; l'une d'elles donne naissance à une certaine quantité d'oxyde de sodium par l'action du charbon sur le carbonate :

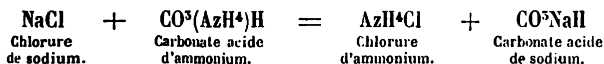


$$CO^3Na^2 + C = 2CO + Na^2O$$

Lorsque la masse incandescente est devenue pâteuse, on la retire du four ; on la réduit en poudre et on la soumet à un lessivage méthodique. L'eau dissout le carbonate de sodium et laisse à l'état insoluble le sulfure de calcium, qui reste mélangé avec la chaux provenant de la décomposition de l'excès de craie. (Gossage, Scheurer-Kestner.) On concentre les lessives dans les chaudières D, chauffées par la chaleur perdue des fours à soude. Finalement, on les laisse écouler dans le compartiment C de ce four où elles se dessèchent. On obtient ainsi le *sel de soude* du commerce. Lorsqu'on abandonne au refroidissement les lessives convenablement concentrées, elles laissent déposer ce qu'on nomme les *cristaux de soude*.

Un autre procédé, proposé il y a longtemps par MM. Schlœsing et Rolland, et remis en pratique par M. Solvay, est actuellement exploité sur une grande échelle dans plusieurs usines.

Il repose sur la double décomposition qui s'effectue entre le carbonate acide d'ammonium et le chlorure de sodium en solution aqueuse concentrée :



$NaCl$	+	$CO^3(AzH^4)H$	=	AzH^4Cl	+	CO^3NaH
Chlorure de sodium.		Carbonate acide d'ammonium.		Chlorure d'ammonium.		Carbonate acide de sodium.

Le carbonate acide de sodium, qui est peu soluble, se précipite. On le recueille et on le convertit en carbonate neutre en le soumettant à l'action de la chaleur.



$$2CO^3NaH = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

Il perd ainsi la moitié de son acide carbonique qu'on utilise pour la préparation d'une nouvelle quantité de carbonate acide d'am-

monium. Le reste de l'acide carbonique nécessaire pour cette opération est fourni par la calcination de la pierre à chaux (carbonate de calcium), calcination qui donne en même temps la chaux nécessaire pour remettre en liberté l'ammoniaque contenue dans les eaux mères à l'état de chlorure d'ammonium.

Les cristaux de carbonate de sodium appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique (clinorhombique). Ils renferment 10 molécules d'eau de cristallisation. Chauffés, ils fondent d'abord dans leur eau de cristallisation. Abandonnés à l'air, ils s'effleurissent en la perdant.

Le carbonate de sodium est très-soluble dans l'eau et la solution présente une forte réaction alcaline. D'après M. Poggiale :

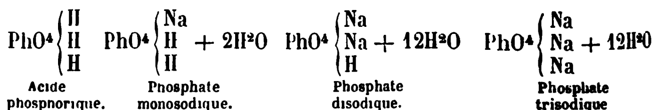
100 p. d'eau	dissolvent	7,08	parties de CO^3Na^2	à	0°
—	—	16,06	—	—	10°
—	—	25,93	—	—	20°
—	—	30,83	—	—	25°
—	—	35,90	—	—	30°
—	—	48,5	—	—	104°,6

La solution saturée bout à 104°,6. Le carbonate de sodium est insoluble dans l'alcool.

Bicarbonate sodique. — CO^3NaH. Lorsqu'on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution de carbonate sodique ou sur des cristaux de soude, le gaz est absorbé et il se forme du bicarbonate ou carbonate monosodique. Ce sel cristallise en prismes obliques à quatre faces, surbaissés de manière à prendre la forme de tables. Il possède une saveur salée et légèrement alcaline. Il est moins soluble dans l'eau que le carbonate disodique. Il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie : sa solution ne précipite pas celle du sulfate de magnésium. Soumise à l'ébullition elle perd du gaz carbonique, et il se forme du carbonate disodique.

PHOSPHATES DE SODIUM.

On connaît trois phosphates sodiques dérivés de l'acide phosphorique ordinaire.

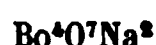


$$PhO^4\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \quad PhO^4\begin{cases}Na\\H\\H\end{cases} + 2H^2O \quad PhO^4\begin{cases}Na\\Na\\H\end{cases} + 12H^2O \quad PhO^4\begin{cases}Na\\Na\\Na\end{cases} + 12H^2O$$

Acide phosphorique. — Phosphate monosodique. — Phosphate disodique. — Phosphate trisodique

e phosphate monosodique est acide, le disodique est neutre, le odique présente une réaction alcaline. Nous ne décrirons ici que hosphate disodique, vulgairement nommé phosphate neutre de de et connu anciennement sous le nom de sel admirable. On tient en neutralisant par le carbonate de sodium le phosphate e de calcium, tel qu'on l'obtient en faisant digérer la poudre d'os : de l'acide sulfurique étendu et filtrant. Il se précipite du phoste tribasique de calcium, et le phosphate sodique reste en dissoon. Par l'évaporation, on l'obtient cristallisé sous forme de pris- clinorhombiques volumineux et transparents, qui renferment nolécules d'eau de cristallisation.

BIBORATE DE SODIUM OU BORAX.


$Bo^4O^7Na^2$

e sel correspond à un hydrate d'acide borique $2Bo^2O^3 + H^2O =$ O^7H^2. Il résulte de la réaction d'une molécule d'oxyde de sodium deux molécules d'anhydride borique.


$$2(Bo^2O^3) + Na^2O = Bo^4O^7Na^2.$$

cristallise avec 10 ou avec 5 molécules d'eau.

n retirait autrefois le borax de quelques contrées de l'Asie, où il te en dissolution dans l'eau de certains lacs. Par l'évaporation de eaux on obtenait un produit connu sous le nom de *tinkal*. C'est orax naturel : il cristallise en prismes clinorhombiques. On obt, dans les arts, le même sel en saturant l'acide borique de ane par le carbonate de sodium, et en faisant cristalliser la soon au-dessous de 56°. Si la solution bouillante est très-concen-, elle laisse déposer des cristaux entre 79° et 56°. Ceux-ci sont des èdres et ne renferment que 5 molécules d'eau de cristallisation. connaît donc deux variétés de borax, le prismatique et l'octaéue ; elles diffèrent par la proportion d'eau de cristallisation.

orsqu'on chauffe le borax, il fond dans son eau, se boursoufle, lessèche et subit ensuite la fusion ignée. Le borax fondu dist un grand nombre d'oxydes et forme, par le refroidissement, verres diversement colorés. Il se dissout dans 12 parties d'eau de et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution possède une ère réaction alcaline.

Caractères des sels sodiques. — Ils ne précipitent ni par

l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, ni par bonate sodique, ni par le chlorure de platine. L'acide hydro cique y forme un précipité blanc. Une solution d'antimon potassium y occasionne un dépôt blanc cristallin d'antimoı dique. (Fremy.)

Les sels sodiques colorent les flammes en jaune.

Expériences. 1° Dans une soucoupe je verse de l'alcool et le feu. Il brûle avec une flamme pâle teintée de bleu. J'i maintenant dans l'alcool une petite quantité de soude caust de chlorure de sodium ou d'un autre composé sodique : à l la flamme se colore en jaune.

2° Je dirige le courant d'un petit chalumeau dans la flamn bougie, je forme ainsi un dard horizontal pointu, peu é dans lequel je vais plonger un fil de platine dont le bout ı est imprégné d'une trace de chlorure sodique. A l'instant mité de la flamme s'éclaire et se colore en jaune.

Ce caractère est d'une grande sensibilité.

LITHIUM

$Li = 7$

Un chimiste suédois, Arfvedson, découvrit en 1817, un alc veau, la lithine qui est l'hydrate de lithium LiHO, analogu drate de potassium KHO. A cet hydrate correspond un oxyd un chlorure LiCl. En décomposant le chlorure de lithium fc le courant de la pile, M. Bunsen a obtenu le premier le litl métal est d'un blanc d'argent, mais sa surface se ternit rap lorsqu'il est exposé à l'air. C'est le plus léger de tous les c lides. Sa densité est comprise entre 0,578 et 0,589. Il fonc Il est moins oxydable que le sodium et surtout que le pot Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène au-dessus de son point d il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche éclatante. à la surface de l'eau, il la décompose à la température or mais sans fondre, comme le sodium.

Les sels de lithium sont solubles dans l'eau ; toutefois le nate et le phosphate sont peu solubles. On connaît aussi u phate double de sodium et de lithium, peu soluble. Les lithium colorent la flamme de l'alcool en rouge.

On retire généralement les composés du lithium d'un silicate na-
'el qu'on désigne sous le nom de lépidolite.

CÉSIUM, RUBIDIUM

ANALYSE SPECTRALE

e césium et le rubidium sont deux métaux alcalins découverts
1869-61 par MM. Bunsen et Kirchhoff, à l'aide d'une nouvelle
hode d'analyse. Cette méthode est fondée sur l'examen des spec-
; de là le nom d'analyse spectrale.
n sait que le spectre solaire consiste en une succession de bandes
rées formées sur un écran qui intercepte un faisceau de lumière
ire réfracté par un prisme. Les différents rayons simples dont se
pose la lumière blanche du soleil, étant inégalement réfractés,
:-à-dire déviés dans leur marche par le prisme, se séparent au
ir de celui-ci. Les rayons violets, qui s'écartent le plus de la direc-
primitive, forment l'extrémité la plus déviée du spectre, les
ns rouges qui s'écartent le moins forment l'extrémité la moins
ée. On sait que le spectre visible de la lumière solaire ne présente
seulement une succession de bandes diversement colorées. Lors-
n l'examine attentivement, à l'aide d'instruments grossissants,
emarque que cette succession n'est pas continue, mais que les
les lumineuses sont séparées par des raies obscures. Ces raies,
uvertes autrefois par Wollaston et étudiées par Fraunhofer, sont
nombreuses, irrégulièrement distribuées dans l'étendue du
tre, depuis le rouge jusqu'au violet, mais chacune d'elles occupe
position déterminée, et pour les principales raies, cette position
é fixée à l'aide de mesures exactes. Fraunhofer a désigné ces raies
les lettres de l'alphabet A, B, C, D, E, F, G, H. Entre toutes, la
D est la plus apparente : elle est placée dans le jaune. D'autres
ières, celle des étoiles, par exemple, donnent de même des spec-
discontinus. Au contraire, un fil de platine incandescent ou
e autre source lumineuse qui ne renferme aucun principe volatil,
ne un spectre continu.
n observe des faits dignes d'intérêt, lorsqu'on prend pour sources
ineuses des flammes dans lesquelles se trouvent répandus des
ps volatils, particulièrement des substances métalliques. Les

spectres de ces flammes sont exclusivement formés par des r
brillantes.

Qu'on introduise dans la flamme non éclairante d'un bec de B
sen un fil de platine imprégné de chlorure de sodium, aussitôt
flamme se colorera en jaune et donnera un spectre très-vi
mais très-incomplet, puisqu'il est réduit à une seule raie lumin
jaune. On a reconnu que cette ligne brillante coïncide exacte
avec la raie noire D, placée dans le jaune du spectre solaire et
il a été question plus haut. Cette raie jaune caractérise le sodi
dans tous ses composés. C'est le spectre du sodium.

Une flamme dans laquelle se trouve suspendu un composé de p
tassium, de lithium, de baryum, de calcium, etc., donne, de mê
pour chacun de ces métaux, un spectre particulier, formé par
raies diversement colorées. Chacun d'eux est parfaitement car
térisé par le nombre, la couleur et la position des raies. Le bary
donne les raies les plus nombreuses et les plus larges. les au
métaux forment des spectres plus compliqués. Celui du fer est fo
de 70 raies brillantes.

MM. Kirchhoff et Bunsen, qui ont découvert ces derniers faits,
ont fait une application très-heureuse à l'analyse. Pour décou
un des métaux précédents dans un composé ou même dans
mélange, ils introduisent une petite quantité de la matière d
la flamme du gaz et observent le spectre que donne cette flam

Telle est la sensibilité de ce procédé, qu'il suffit de 1/3000000
milligramme de chlorure de sodium pour que la raie jaune du so
dium devienne visible. MM. Kirchhoff et Bunsen emploient po
faire ces observations un instrument qu'ils ont nommé spectro-
scope. La découverte de deux nouveaux métaux, le césium et l
rubidium, a été le couronnement de ces brillants travaux.

Depuis, deux nouveaux métaux ont été découverts à l'aide d
l'analyse spectrale : le thallium qui donne une raie verte et l'in-
dium qui donne une raie bleu indigo. La découverte de l'indium est
due à MM. Reich et Richter.

THALLIUM

$Tl = 204$

La belle raie verte que donne ce métal a été aperçue d'abord par
M. William Crookes, qui l'a regardée comme caractéristique d'un

el élément. L'honneur d'avoir isolé celui-ci et d'en avoir établi **ritable caractère appartient à M. Lamy.**

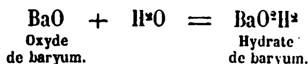
thallium est un métal lourd qui se rapproche du plomb par **ques-**uns de ses caractères. Il fond à 290°. Sa densité est égale **,9.** Il forme un protoxyde Tl^2O, un hydrate TlHO cristallisable, **le** dans l'eau, caustique ; un proto-chlorure TlCl et un proto-**re** TlI, tous peu solubles dans l'eau. Par cette série de composés, **rapproche** des métaux alcalins. Il s'en éloigne par une autre **e qui** comprend un trioxyde Tl^2O^3, un trichlorure $TlCl^3$, etc. Ses **cipaux** composés ont été étudiés par MM. Lamy et Willm.

BARYUM

Ba = 137

.. Bunsen a récemment obtenu le baryum par l'électrolyse du **rure** de baryum fondu ; ce métal est très-avide d'oxygène et se **it** rapidement. Il décompose l'eau à froid.

xyde de baryum ou baryte BaO. — *Expérience.* Cette sub-**ce** grise, poreuse, déposée sur un carreau de brique, est la ba-**e** ou oxyde de baryum. J'y verse de l'eau ; en y tombant, elle **asionne** un sifflement et un grand dégagement de vapeur, in-**e** d'une réaction violente. L'eau s'unit en effet à la baryte avec **vif** dégagement de chaleur, en produisant une matière blanche, **uble** dans l'eau, caustique, l'hydrate de baryum.



$$BaO + H^2O = BaO^2H^2$$

Oxyde de baryum. — Hydrate de baryum.

La nature de la baryte a été reconnue d'abord par H. Davy, qui **issit** à la décomposer par la pile en 1808.

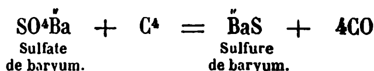
L'oxyde de baryum s'obtient par la calcination de l'azotate. Son **drate** se dissout dans deux parties d'eau bouillante et cristallise **r** le refroidissement sous forme de grands cristaux tabulaires, **ui** renferment 8 molécules d'eau. On nomme *eau de baryte* la solu-**on** de l'hydrate barytique dans l'eau.

Bioxyde de baryum BaO^2. — Lorsqu'on fait passer un courant **e** gaz oxygène sur de l'oxyde de baryum chauffé au rouge obscur, absorbe un atome d'oxygène pour se convertir en bioxyde BaO^2. Le bioxyde de baryum est une masse grise poreuse, quelquefois

verdâtre. Au rouge vif, il perd son second atome d'oxygène. contact avec l'eau, il s'y combine tranquillement et sans d ment sensible de chaleur, et forme un hydrate pulvérulent.

Traité par l'acide sulfurique, le bioxyde de baryum laisse ger de l'oxygène, mêlé d'ozone (page 57). Introduit à l'état drate dans l'acide chlorhydrique, il donne du peroxyde d' gène (page 83).

Sulfure de baryum BaS. On l'obtient en réduisant le de baryum par le charbon.



$$\underset{\text{Sulfate de baryum.}}{SO^4\overset{''}{Ba}} + C^4 = \underset{\text{Sulfure de baryum.}}{\overset{''}{Ba}S} + 4CO$$

Le sulfate réduit en poudre fine est mélangé avec du c pulvérisé et avec une certaine quantité de farine ou de colo Ce mélange est additionné d'huile de lin et réduit en une pâ laquelle on fait des boulettes. Celles-ci sont calcinées au ro dans un creuset couvert. On obtient ainsi une masse grise p Traitée par l'eau bouillante, elle donne une solution qui lai poser, après filtration et refroidissement, des tables hexag Ces cristaux n'offrent pas une composition bien constante : c mélange de sulfure, de sulfhydrate et d'hydrate de baryum solution est légèrement colorée en jaune.

SELS DE BARYUM.

Chlorure de baryum $BaCl^2 + 2H^2O$. — On l'obtient e rant la solution de sulfure de baryum par l'acide chlorhydri se dégage de l'hydrogène sulfuré. On porte à l'ébullition, on l l'on fait évaporer. Le chlorure de baryum se dépose en tabl drangulaires appartenant au type du prisme orthorhombiq cristaux sont inaltérables à l'air. 100 parties d'eau en dis 43,5 parties à 18° et 78 parties à l'ébullition (105°,5). (Gay-L L'alcool absolu n'en prend que 1/400 de son poids.

Azotate de baryum $(AzO^3)^2Ba$. — On prépare ce sel composant le sulfure ou le carbonate de baryum par l'aci tique étendu, filtrant et évaporant la solution,

Il cristallise en octaèdres réguliers ou en cubo-octaèdr cristaux sont transparents, inaltérables à l'air. Une partie de

ige pour se dissoudre 20 parties d'eau à 0°,12; 5 parties d'eau 5°; 2,8 parties à 106°, température de l'ébullition. (Gay-Lussac.) uffé au rouge, l'azotate de baryum laisse dégager de l'oxygène, l'azote et des vapeurs rouges et laisse un résidu d'oxyde BaO.

ulfate de baryum $SO^4\overset{''}{Ba}$. — On le trouve abondamment dans ature sous le nom de *spath pesant*, qu'on rencontre quelquefois cristaux orthorhombiques. Il est tout à fait insoluble dans l'eau lans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré. Il précipite sous forme d'une poudre amorphe et très-divisée, lors-n ajoute de l'acide sulfurique ou un sulfate soluble à la solu-, même très-étendue, d'un sel de baryum.

arbonate de baryum $CO^3\overset{''}{Ba}$. — Poudre blanche amorphe n obtient par double décomposition en ajoutant une solution arbonate sodique à une solution de sulfure de baryum. Le car-ate de baryum naturel qu'on nomme *withérite* est abondant et allise en prismes orthorhombiques.

aractères des sels barytiques. — Ils ne précipitent ni par rogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate odium y fait naître un précipité blanc. Même très-étendus, les de baryum donnent, avec l'acide sulfurique, un précipité blanc luble dans l'acide azotique.

STRONTIUM

Sr = 87,5

côté du baryum vient se placer le strontium : les composés de ce ier métal offrent la plus grande analogie avec ceux du premier.

strontium, entrevu par H. Davy en 1808, a été isolé récem-t par MM. Bunsen et Matthiessen à l'aide d'un procédé analogue ui qui sert à la préparation du baryum. M. Matthiessen le dé-comme un métal jaune d'une densité de 2,50 à 2,58, plus dur le plomb et décomposant l'eau déjà à froid.

strontium forme avec l'oxygène un *protoxyde* SrO et un yde SrO^2.

chlorure de strontium $\overset{''}{Sr}Cl^2$, cristallise en aiguilles déliques-es qui renferment trois molécules d'eau de cristallisation. Il rès-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. La solution lique brûle avec une flamme rouge.

L'azotate de strontium $(AzO^3)^2\overset{''}{Sr}$, qu'on prépare comme l'azotate de baryum, se dépose de sa solution aqueuse chaude en octaèdres anhydres, et cristallise à une basse température en tables clinorhombiques renfermant 5 molécules d'eau de cristallisation. (Laurent.)

On trouve dans la nature le *carbonate de strontium* $CO^3\overset{''}{Sr}$ (strontianite) et le *sulfate* $SO^4\overset{''}{Sr}$ (célestine). Ces deux sels sont insolubles dans l'eau et se déposent sous forme de précipités blancs, lorsqu'on ajoute un carbonate ou un sulfate soluble à la solution d'un sel de strontium. Toutefois le sulfate de strontium est moins insoluble que celui de baryum.

CALCIUM

Ca = 40

La chaux, que tout le monde connaît, est l'oxyde d'un mé qu'on nomme calcium. D'après MM. Liès-Bodard et Jobin, on p isoler ce métal en décomposant l'iodure de calcium par le sodi dans un creuset de fer. M. Matthiessen l'a obtenu en décompos le chlorure de calcium fondu par le courant de la pile.

Le calcium présente un éclat jaune lorsqu'il est fraîchement li Il se ternit rapidement à l'air humide en se couvrant d'une cou grisâtre d'hydrate. Chauffé sur une lame de platine, il s'enflam et brûle avec une flamme éblouissante. Il décompose l'eau à la te pérature ordinaire.

OXYDE ET HYDRATE DE CALCIUM.

La *chaux* ou *oxyde de calcium* CaO s'obtient par la calcin du carbonate dans des fours particuliers qu'on nomme fours à ch Elle se présente en gros fragments grisâtres, compactes, durs, sont la *chaux vive*.

Elle est infusible aux températures les plus élevées. Expos l'air, elle attire l'humidité et l'acide carbonique ; elle augmen volume et finit par se convertir en une poudre blanche, mélan carbonate et d'hydrate de calcium. Lorsqu'on l'arrose avec de l' elle s'en imprègne sans donner lieu d'abord à aucun phéno *particulier* ; mais au bout de quelques instants, les morceaux *bibés* d'eau commencent à s'échauffer et à répandre des vape

puis ils se fendillent et augmentent de volume; si la quantité d'eau est assez considérable, la chaux vive, après avoir *foisonné*, comme on dit, se convertit en une poudre blanche qui est la *chaux éteinte*; c'est l'hydrate calcique :



$$CaO + H^2O = CaO^2H^2$$

Lorsqu'on délaye la chaux éteinte dans l'eau, on obtient une bouillie blanche qu'on nomme *lait de chaux.*

Si on la jette sur un filtre, il passe une liqueur limpide qui possède une réaction alcaline, car elle renferme une petite quantité l'hydrate de calcium en dissolution; c'est l'*eau de chaux.*

Cet hydrate est plus soluble à chaud qu'à froid.

Emploi de la chaux dans les constructions. — Tout le onde sait qu'on fait un grand usage de la chaux dans les construcns, soit aériennes, soit hydrauliques. Les calcaires qui servent à préparation de la chaux étant rarement purs, il en résulte que le duit de leur calcination offre diverses qualités, suivant la nature les proportions des matières, avec lesquelles la chaux reste mégée, et qui sont : une petite quantité de magnésie et d'oxyde de , et surtout de l'argile. On nomme *chaux grasse* celle qui provient calcaires presque purs : en s'éteignant, elle s'échauffe et foine beaucoup. Elle forme avec l'eau une pâte liante et grasse, celle, mélangée avec du sable, donne les mortiers ordinaires. La *ux maigre* provient de la calcination de calcaires impurs : elle ferme une petite quantité de magnésie, d'oxyde de fer et d'ar-. Elle est grise, Au contact de l'eau, elle s'échauffe peu et augte à peine de volume. Des calcaires renfermant 10 à 30 pour d'argile donnent par la calcination des *chaux hydrauliques*: es-ci font *prise* sous l'eau, c'est-à-dire qu'elles s'y solidifient out de quelques jours et acquièrent peu à peu une grande té. Cette curieuse propriété motive leur emploi dans les conctions hydrauliques. De telles chaux sont jaunes : en s'éteint, elles s'échauffent peu et n'augmentent guère de volume. Méées avec du sable, elles donnent des mortiers hydrauliques qui cissent sous l'eau. On peut aussi préparer des mortiers possét cette dernière propriété en mélangeant de la chaux avec des ières argileuses cuites, telles que tuiles, poteries, briques pi-. Certaines roches argileuses, de nature volcanique, comme les zzolanes, qui *abondent près du* Vésuve, donnent une chaux

hydraulique excellente, lorsqu'on les mélange avec de la chaux grasse.

On nomme *ciment* une variété de chaux qui résulte de la calcination de calcaires renfermant de 40 à 50 pour 100 d'argile. Mélangé avec de l'eau, le ciment se prend, comme le plâtre, au bout de quelques instants en une masse solide. Vicat a fait voir qu'on pouvait se procurer artificiellement diverses variétés de chaux hydrauliques et de ciment, en cuisant convenablement du carbonate de chaux (craie de Meudon) avec des proportions variables d'argile. D'après lui, les mortiers aériens se prennent, par la raison que la chaux grasse attire peu à peu l'acide carbonique de l'air, formant un carbonate qui durcit et contracte une grande adhérence avec les grains de sable mélangés. Le durcissement des chaux et mortiers hydrauliques serait dû à une autre cause : l'argile qu'ils renferment à l'état anhydre tend, d'après Vicat, à s'hydrater et à former avec la chaux un silicate double d'alumine et de chaux, ou un silicate et un aluminate calciques, composés insolubles qui prennent une grande cohérence au contact de l'eau.

CHLORURE DE CALCIUM.



$CaCl^2$

On le prépare en dissolvant le marbre blanc ou la craie dans l'acide chlorhydrique. Convenablement concentrée, cette solution laisse déposer de gros prismes à 6 pans qui renferment 6 molécules d'eau de cristallisation. Ils sont très-déliquescents et se dissolvent dans l'eau, en produisant un abaissement de température.

Expérience. Je mélange rapidement ces cristaux avec leur poids de neige ou de glace pilée; en plongeant un thermomètre dans ce mélange, je constate un abaissement notable de la température, qui peut aller jusqu'à — 45°.

Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau ; ils en perdent 4 molécules à 200° et le reste au-dessous du rouge, en même temps que la masse sèche subit la fusion ignée. Par le refroidissement, le chlorure de calcium fondu se prend en une masse blanche cristalline. C'est sous cette forme qu'on l'emploie ordinairement pour dessécher les gaz.

Le chlorure de calcium se dissout aisément dans l'alcool.

AZOTATE DE CALCIUM.


$(AzO^3)^2\overset{''}{Ca} + 4H^2O$

el se forme naturellemenl dans le voisinage de nos demeu-
ns le sol de nos caves, dans les murs humides. Il est contenu
e qu'on nomme les matériaux salpêtrés. Il existe en dissolu-
ns certaines eaux de source et de puits. On l'obtient en sa-
le carbonate de chaux par l'acide azotique. Il est très-soluble
eau et dans l'alcool. Il cristallise, mais difficilement, en pris-
inorhombiques, à 6 pans, déliquescents, renfermant 4 mo-
d'eau de cristallisation.

CARBONATE DE CALCIUM.

(CARBONATE DE CHAUX.)


$CO^3\overset{''}{Ca} = CaO,CO^2$

e rencontre dans la nature en grande abondance et sous dif-
s formes. A l'état cristallisé, il constitue le spath d'Islande
gonite ; le premier cristallise en rhomboèdres incolores,
ırents, fortement biréfringents ; le second en prismes droits
rectangle.

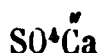
arbre, les différents calcaires, la craie, constituent d'autres
; de carbonate de chaux naturel. L'eau pure ne dissout que
les traces de ce sel ; l'eau chargée d'acide carbonique en
ıne plus grande quantité, en le convertissant en bicarbonate.
ans cet état qu'il est contenu dans les eaux telluriques
8).

ıeut préparer le carbonate de calcium par double décompo-
en ajoutant une solution de carbonate de sodium à une
ı de chlorure de calcium.

ffé au rouge vif, il se décompose complétement en chaux
dride carbonique.

SULFATE DE CALCIUM.

(SULFATE DE CHAUX.)


$SO^4\overset{''}{Ca}$

ncontre ce sel sous deux états dans la nature. Anhydre, il
ıe l'anhydrite *des minéralogistes*. Combiné avec 2 molécules

d'eau de cristallisation, il forme le gypse ou la pierre à plâtre. Le gypse se présente quelquefois en cristaux groupés sous forme de fer de lance, divisibles en lames minces et transparentes, et qui se laissent entamer par l'ongle. Certaines variétés de gypse constituent l'albâtre gypseux. Toutes ces variétés de sulfate de chaux hydraté renferment 21 pour 100 d'eau.

Chauffé à 80° dans un courant d'air ou à 115° en vase clos, le sulfate hydraté $SO^4Ca + 2H^2O$ abandonne 2 molécules d'eau et se convertit en sulfate de calcium anhydre. De 120 à 130°, cette déshydratation est rapide et complète. On l'effectue en grand dans les fours à plâtre. Dans cet état, le sulfate de chaux est apte à reprendre son eau de cristallisation.

Expérience. Je délaye dans l'eau du plâtre en poudre, de manière à former une bouillie claire, que je verse dans un moule. Au bout de quelques minutes, le tout s'est épaissi de manière à former une masse compacte qui remplit exactement toute la cavité du moule. En s'hydratant, les particules du sulfate de calcium ont pris la forme cristalline et ont éprouvé une augmentation de volume.

Cette importante propriété motive l'emploi du plâtre dans les constructions.

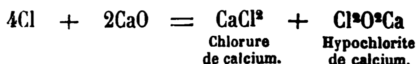
Le sulfate de calcium est peu soluble dans l'eau. 1,000 parties d'eau bouillante en dissolvent un peu plus de 2 parties; à 35°, elle en dissolvent 2,64 parties; à 20°, 2,05 parties.

HYPOCHLORITE DE CALCIUM.



$$Cl^2O^2\overset{''}{Ca} = CaO,Cl^2O$$

Ce sel existe dans un produit très-employé dans les arts sous le nom de *chlorure de chaux*, et qu'on obtient en exposant la chaux bien hydratée à l'action du chlore; c'est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite calcique:



$$4Cl + 2CaO = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Hypochlorite de calcium.}}{Cl^2O^2Ca}$$

Pour exécuter cette opération dans les arts, on fait passer un courant de chlore sur de la chaux éteinte, en couches minces, sur des *tablettes* disposées le long des murs d'une chambre en maçonnerie. Le chlore est préparé dans des tourilles en grès A, chauffées

ı-marie, lavé dans des bonbonnes D, puis conduit dans la partie érieure de la chambre par le tube G. Pour assurer la conser- on du chlorure de chaux, on y laisse toujours un excès de ux.

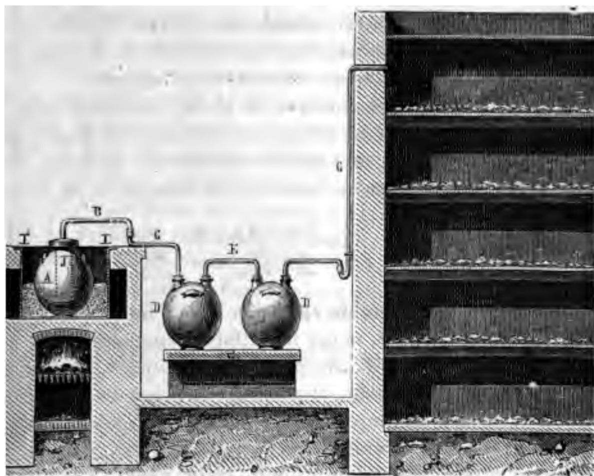


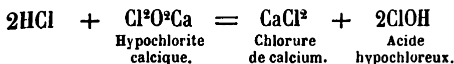
Fig. 101.

chlorure de chaux est un agent décolorant très-énergique ; il ;ette propriété à l'hypochlorite de calcium qu'il renferme et ı décompose sous l'influence des acides.

ıérience. Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution lorure de chaux : immédiatement du chlore se dégage avec escence.

;i comment on peut concevoir cette réaction :

ide chlorhydrique commence par former de l'acide hypochlo- vec l'hypochlorite :

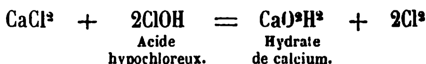


$$2HCl + Cl^2O^2Ca = CaCl^2 + 2ClOH$$

	Hypochlorite calcique.	Chlorure de calcium.	Acide hypochloreux.

ɜ la seconde phase de la réaction, l'acide hypochloreux, mis

en liberté, en réagissant sur le chlorure de calcium, forme de la chaux et du chlore :

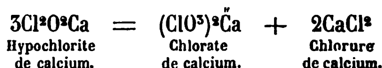


$$CaCl^2 + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2ClOH} = \underset{\text{Hydrate de calcium.}}{CaO^2H^2} + 2Cl^2$$

L'hydrate de calcium est saturé par un excès d'acide chlorhydrique, de manière à reconstituer du chlorure de calcium. Ce sel est donc sans cesse décomposé et reformé de nouveau.

La décomposition du chlorure de chaux s'accomplit sous l'influence des acides les moins énergiques, tels que l'acide carbonique.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de chlorure de chaux, l'hypochlorite qu'elle renferme se convertit en chlorate et en chlorure.



$$\underset{\text{Hypochlorite de calcium.}}{3Cl^2O^2Ca} = \underset{\text{Chlorate de calcium.}}{(ClO^3)^2\overset{''}{Ca}} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{2CaCl^2}$$

Caractères des sels de calcium. — Ils ne se précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate sodique y forme un précipité blanc gélatineux. L'acide sulfurique et les sulfates solubles y font naître un précipité, si les liqueurs sont concentrées ou moyennement étendues. L'acide oxalique, ou mieux l'oxalate d'ammonium, produit dans les solutions calciques, même les plus étendues, un précipité blanc d'oxalate calcique.

MAGNÉSIUM

Mg = 24

Expérience. Voici un faisceau de fils métalliques d'un blanc grisâtre, peu brillants, légers. Je chauffe un des bouts dans la flamme d'une lampe à alcool, et, dès qu'il est incandescent, je plonge les fils dans un flacon d'oxygène. Ils brûlent avec un éclat incomparable que l'œil ne supporte pas : en même temps, le flacon se remplit de fumée, qui se condense en une poussière blanche, produit de la combustion. Cette poussière est la magnésie, et le métal qui l'a formée est le magnésium. Il a été découvert par M. Bussy. M. Matthiessen l'a obtenu en décomposant le chlorure de magnésium fondu par le courant de la pile.

Préparation. — Pour préparer le magnésium en quantité no-

Deville et Caron recommandent de chauffer au rouge, 'euset couvert, un mélange de 600 grammes de chlorure ium, de 100 grammes de chlorure de sodium, de 100 1e fluorure de calcium et de 100 grammes de sodium ›etits morceaux. Le chlorure de magnésium est réduit par et le magnésium se rassemble en globules, au milieu de ›ndue, qu'on a soin d'agiter avec une baguette de fer. Ces ncrustés après le refroidissement dans la scorie, sont et introduits dans une nacelle de charbon, qu'on chauffe if dans un courant d'hydrogène. Le magnésium se vola- condense plus loin. On le fond avec un flux composé de e magnésium, de chlorure de sodium et de fluorure de ›e métal se rassemble au fond du creuset.

ésium possède une densité de 1,74 à 1,75. Il fond vers compose l'eau à froid, mais lentement.

OXYDE DE MAGNÉSIUM OU MAGNÉSIE.


MgO

; s'obtient en calcinant la magnésie blanche ou hydrocar- magnésium. C'est une poudre blanche, légère, insipide, Elle ne se dissout pas dans l'eau, mais s'y combine en se ınt en hydrate $MgO^2H^2 = MgO,H^2O$. Un papier de tournesol ngé dans cette bouillie, bleuit lentement.

e de magnésium se précipite, lorsqu'on ajoute une solu- tasse caustique à la solution d'un sel de magnésium.

ıésie calcinée est fréquemment employée en médecine.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.


$MgCl^2$

nnaît à l'état anhydre et à l'état cristallisé. Pour préparer ͻ de magnésium anhydre, on dissout le carbonate dans orhydrique, on ajoute à la solution du chlorhydrate d'am- et l'on évapore à siccité. On obtient ainsi un chlorure magnésium et d'ammonium, qu'on peut dessécher par- On introduit la masse sèche dans un creuset de terre, ıuffe : le *chlorure d'ammonium* se volatilise et le chlo-

rure de magnésium reste à l'état fondu, et se prend par le refroidissement en une masse nacrée et incolore.

Il est très-soluble dans l'eau. Une solution de carbonate de magnésium dans l'acide chlorhydrique, convenablement concentrée, laisse déposer des cristaux prismatiques déliquescents, qui renferment 6 molécules d'eau de cristallisation. On ne saurait ni dessécher ces cristaux, ni même évaporer à siccité la solution qui les a laissés déposer, sans décomposer le chlorure par l'action de l'eau; le chlorure de magnésium se convertit, en effet, dans ces circonstances, en acide chlorhydrique et en magnésie.



$$MgCl^2 + H^2O = 2HCl + MgO$$

CARBONATE DE MAGNÉSIUM.

(CARBONATE DE MAGNÉSIE.)



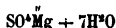
$$CO^3\overset{''}{Mg}$$

On trouve dans la nature du carbonate anhydre CO^3Mg (giobertite), qui cristallise en rhomboèdres, très-voisins de ceux de la chaux carbonatée. On rencontre aussi des amas considérables d'un carbonate double magnésien et calcaire, qu'on désigne sous le nom de *dolomie*.

Lorsqu'on précipite une solution bouillante de sulfate de magnésium par un excès de carbonate sodique, il se dégage du gaz carbonique, et il se forme un précipité qui renferme à la fois du carbonate et de l'hydrate de magnésium (hydrocarbonate de magnésium).

Séché, ce précipité constitue la *magnésie blanche* des pharmaciens.

SULFATE DE MAGNÉSIUM.



$$SO^4\overset{''}{Mg} + 7H^2O$$

Ce sel existe en dissolution dans l'eau de la mer et dans certaines eaux minérales purgatives, comme celles de Sedlitz, en Bohême, d'Epsom, en Angleterre. De là le nom de sel de Sedlitz ou sel d'Epsom qu'on donnait autrefois à ce sel.

A Stassfurth, on le rencontre cristallisé avec une molécule d'eau (kiesérite) et mélangé avec du sulfate anhydre.

Il se dépose des eaux mères des marais salants, lorsqu'elles s'évaporent à la température de l'été. (Balard.)

Lorsqu'il se sépare à la température ordinaire de sa solution queuse, moyennement concentrée à chaud, il cristallise en pris- ies orthorhombiques, incolores, transparents. A 0°, il se dépose rec 12 molécules d'eau ; à 30°, avec 6 molécules.

Sa saveur est désagréable, à la fois salée et amère. Lorsqu'on 1auffe le sulfate de magnésium cristallisé avec 7 molécules d'eau, il nd d'abord dans son eau, et en perd ensuite 6 molécules. A 132°, en retient encore une molécule, qu'il ne perd qu'à 210°.

Il est très-soluble dans l'eau. 100 parties d'eau à 0° dissolvent ı,76 parties de sulfate anhydre, et, pour chaque degré de tempé- ture, 0,47816 en plus. (Gay-Lussac.)

Le sulfate de magnésium forme avec le sulfate de potassium un lfate double.



$$SO^4K^2,SO^4Mg + 6H^2O$$

Caractères des sels magnésiens. — Ils ne précipitent ni r l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbo- te de sodium y fait naître un précipité blanc floconneux. La po- se et l'ammoniaque y forment un précipité blanc. L'ammoniaque les précipite pas d'une liqueur acide ou additionnée de sels am- ıniacaux. Le phosphate sodique, additionné d'ammoniaque, y me un précipité grenu de phosphate ammoniaco-magnésien.

ALUMINIUM

Al = 27

Voici un métal qui est resté longtemps à l'état de curiosité chi- que, et qui est devenu usuel depuis quelques années. Il a été dé- ıvert, en 1827, par M. Wœhler. M. H. Sainte-Claire Deville a réussi, 1854, à le préparer en grand. On l'obtient en décomposant, par odium, le chlorure double d'aluminium et de sodium :



$$Al^2Cl^6,2NaCl + 3Na^2 = 8NaCl + Al^2$$

ıans l'industrie, on exécute cette opération dans un four à ré- bère, chauffé au rouge vif et dans lequel on projette un mé- ge de sodium, de chlorure double d'aluminium et de sodium, et *cryolithe*. Ce dernier corps sert de fondant. C'est un fluorure ble d'aluminium et de sodium qu'on trouve au Groënland.

'aluminium *est un métal blanc* dont la surface polie présente

une teinte légèrement bleuâtre. Il est ductile, malléable, très-sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est aussi léger que le verre et la porcelaine, sa densité ne dépassant pas 2,56.

L'aluminium est inaltérable à l'air, même humide. Chauffé en feuilles minces, dans un courant d'oxygène, il brûle et se convertit en alumine. Les acides azotique et sulfurique l'attaquent difficilement. L'acide chlorhydrique le dissout rapidement avec dégagement d'hydrogène. Il est attaqué de même par les solutions bouillantes de potasse et de soude ; il se dégage de l'hydrogène et il se forme des aluminates.

OXYDE D'ALUMINIUM OU ALUMINE.



Al^2O^3

Le *corindon*, pierre précieuse, très-dure, est formé par de l'alumine anhydre. On le nomme *rubis oriental* lorsqu'il est coloré en rouge, *saphir* lorsqu'il présente une coloration bleue, *topaze orientale* lorsqu'il offre une teinte jaune. L'*émeri* est une sorte de corindon opaque, granulaire et coloré par une petite quantité d'oxyde de fer.

Lorsqu'on ajoute du carbonate d'ammoniaque à une solution d'alun, il se dégage du gaz carbonique et il se forme un précipité gélatineux qui est de l'alumine hydratée.

Ce précipité se dissout aisément dans la potasse caustique. Chauffé, il perd de l'eau et se convertit en alumine sèche. Celle-ci est indécomposable par la chaleur. Elle ne fond que dans la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. En fondant au chalumeau oxhydrique de l'émeraude de Limoges, avec diverses substances, telles que le sable, le kaolin, le talc, la chaux ajoutés comme fondants, M. Gaudin est parvenu à fabriquer des pierres fines, inattaquables à la lime et au moins aussi dures que le cristal de roche.

L'alumine est irréductible par le charbon aux plus hautes températures ; elle ne se réduit que par l'action combinée du charbon et du chlore : il se forme alors du chlorure d'aluminium.

CHLORURE D'ALUMINIUM.



Al^2Cl^6

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sur un mélange incandes-

umine et de charbon ; il se forme du chlorure d'aluminium
yde de carbone (Oersted).

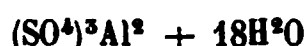

$$Al^2O^3 + 3C + Cl^6 = 3CO + Al^2Cl^6$$

rure d'aluminium ainsi formé est une substance cristalline quelquefois légèrement colorée en jaune, fusible, et se vo- à une température peu supérieure à 100°. Exposé au con- air, il répand des fumées blanches et attire l'humidité. Il t dans l'eau avec dégagement de chaleur.

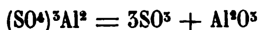
ient une solution de chlorure d'aluminium en dissolvant en gelée dans l'acide chlorhydrique. Évaporée, cette so- décompose à un certain degré de concentration ; elle dé- acide chlorhydrique et laisse de l'alumine.

rure d'aluminium se combine facilement avec le chlo- odium pour former un chlorure double, $Al^2Cl^6,2NaCl$ fu- 200°.

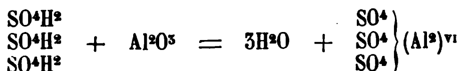
SULFATE D'ALUMINIUM.


$$(SO^4)^3Al^2 + 18H^2O$$

répare dans les arts en chanffant avec l'acide sulfurique des n ferrugineuses. Il cristallise, mais difficilement, en aiguil- ames minces et nacrées. Dans cet état, il renferme 18 mo- eau de cristallisation. Il se dissout dans 2 parties d'eau auffé il perd d'abord son eau, puis à une température plus l'acide sulfurique anhydre et laisse un résidu d'alumine.


$$(SO^4)^3Al^2 = 3SO^3 + Al^2O^3$$

que le sulfate d'aluminium représente 3 molécules d'acide e dans lesquelles les 6 atomes d'hydrogène seraient rem- r Al^2 hexatomique.


$$\left.\begin{matrix}SO^4H^2\\SO^4H^2\\SO^4H^2\end{matrix}\right. + Al^2O^3 = 3H^2O + \left.\begin{matrix}SO^4\\SO^4\\SO^4\end{matrix}\right\}(Al^2)^{vi}$$

ATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM OU ALUN.


$$(SO^4)^3Al^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

ience. Qu'on verse dans une solution concentrée de sulfate sium, une *solution concentrée* de sulfate d'aluminium ; en

agitant le liquide avec une baguette, on voit se former aussitôt un dépôt cristallin qui est de l'alun, combinaison des deux sulfates.

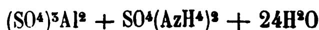
Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout abondamment dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement en octaèdres volumineux et transparents. Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation (24 molécules). En la perdant, la masse fondue se boursoufle beaucoup. On peut obtenir l'alun cristallisé en cubes. C'est sous cette forme qu'on le prépare dans le voisinage de Civita-Vecchia en exploitant un minéral qui renferme les éléments de l'alun, avec un grand excès d'alumine et qui est connu sous le nom d'*alunite*. Cet alun cubique porte le nom d'*alun de Rome*.

On peut l'obtenir, dans les laboratoires, en ajoutant à une solution chaude d'alun ordinaire une petite quantité de carbonate de potasse, de manière que le précipité, d'abord formé, se dissolve de nouveau par l'agitation. En se refroidissant la liqueur laisse déposer des cristaux cubiques ordinairement opaques. Ceux-ci se forment sous l'influence d'une très-petite quantité de sulfate basique (sulfate d'aluminium combiné avec un excès d'alumine) que la liqueur renferme, et qui passe peut-être dans les cristaux. A cette légère différence près, l'alun octaédrique et l'alun cubique possèdent la même composition. Celle-ci est exprimée par la formule.



$$(SO^4)^3Al^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

On obtient un *alun ammoniacal* en ajoutant du sulfate d'ammonium à une solution de sulfate d'aluminium. Cet alun possède une constitution analogue à celle de l'alun ordinaire, et est isomorphe avec lui. Il renferme :



$$(SO^4)^3Al^2 + SO^4(AzH^4)^2 + 24H^2O$$

Fortement calciné, il laisse un résidu d'alumine pure.

On connaît d'autres aluns, dans lesquels les sesquioxydes de fer, de manganèse, de chrome, jouent le rôle de l'alumine dans la formation d'aluns *isomorphes*. (Mitscherlich.) En réagissant sur l'acide sulfurique, ces sesquioxydes forment des sulfates analogues au sulfate d'aluminium et dont la composition est exprimée par la formule $R^2O^3,3SO^3$ $= (SO^4)^3\overset{VI}{R^2}$. Ils forment avec les sulfates SO^4M^2 des aluns qui cristallisent tous en octaèdres réguliers et qui peuvent se mêler d

un seul et même cristal sans que la forme de celui-ci soit altérée par l'effet d'un tel mélange.

Voici la nomenclature et la composition de quelques-uns de ces importants composés :

Alun de manganèse.	$(SO^4)^3Mn^2,SO^4K^2$	+ $24H^2O$
Alun de fer.	$(SO^4)^3Fe^2,SO^4K^2$	+ $24H^2O$
Alun de chrome. . .	$(SO^4)^3Cr^2,SO^4K^2$	+ $24H^2O$

On voit que tous ces sulfates doubles possèdent une composition atomique semblable à celle de l'alun ordinaire.

Les composés aluminiques sont très-répandus dans la nature. Le feldspath orthose est un silicate double d'aluminium et de potassium. Le dernier métal est remplacé par le sodium dans l'albite, par le calcium dans la labradorite.

Il existe un grand nombre d'autres minéraux qui renferment du silicate d'aluminium combiné à des silicates alcalins ou terreux. Tels sont le grenat, l'idocrase, le mica, etc. Les zéolithes sont des silicates d'aluminium renfermant de l'eau de cristallisation.

L'argile est un silicate d'aluminium hydraté. Elle résulte de la désagrégation du feldspath par l'action de l'eau et de l'air, le silicate alcalin étant dissous et éliminé peu à peu. L'argile la plus pure se nomme *kaolin* ou terre à porcelaine. Dans le kaolin, l'acide silicique, l'alumine et l'eau sont combinés dans les proportions indiquées par la formule $2SiO^2,Al^2O^3,2H^2O$.

Parmi les argiles, on distingue les *argiles plastiques*, qui forment avec l'eau une pâte liante et qui acquièrent par la cuisson une grande dureté, sans fondre : elles servent à la fabrication des poteries, des briques réfractaires, des creusets. Les *terres à foulon* sont les argiles qui forment avec l'eau une pâte peu liante et qu'on emploie pour le dégraissage et le foulage des draps.

Les *marnes* sont des mélanges intimes d'argile et de craie, employés en agriculture.

Poteries. — L'argile est la base de toutes les poteries. On y ajoute généralement une matière étrangère, telle que le sable, le feldspath, le quartz pulvérisé, etc., qui diminue à la fois la plasticité de l'argile et le retrait qu'elle éprouve par la cuisson. On divise les poteries en *poteries demi-vitrifiées*, telles que les porcelaines et

les grès, et en poteries à pâte poreuse, telles que les faïences, les poteries communes et les terres cuites.

Porcelaines. Elles sont fabriquées avec le kaolin, auquel on ajoute du sable, qui en diminue le retrait, et du feldspath, qui lui fait éprouver un commencement de fusion et rend la masse translucide. Ces matières, finement pulvérisées et mélangées avec de l'eau, sont converties en une pâte que l'on malaxe longtemps pour la rendre homogène, Les pièces façonnées avec cette pâte sont soumises à une première cuisson, qui leur donne une certaine cohérence. La porcelaine *dégourdie* et poreuse que l'on obtient ainsi doit être enduite d'un vernis ou *couverte* qui doit fondre et s'étaler à la surface. Ce vernis est formé par la pegmatite, mélange de quartz et de kaolin qu'on réduit en poudre impalpable. Celle-ci étant délayée dans l'eau, les pièces sont plongées dans cette bouillie. Elles sont alors prêtes à subir une seconde cuisson, dans des fours où la température est assez élevée pour fondre la couverte et faire éprouver à la pâte un commencement de vitrification.

Grès cérames. On les fabrique avec les matériaux employés pour la porcelaine, mais moins purs; aussi sont-ils légèrement colorés. On les cuit à une haute température, et on les recouvre d'un vernis en jetant dans le four, sur les objets incandescents, du sel marin humide ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un silicate double d'aluminium et de sodium qui fond et s'étale à la surface.

Faïences. Elles sont fabriquées avec de l'argile plastique mêlée de quartz réduit en poudre impalpable.

Les pièces façonnées avec cette pâte sont soumises à une première cuisson, puis recouvertes d'un vernis fusible, formé de quartz, de carbonate de potasse et d'oxyde de plomb. Par une seconde cuisson, la pièce se recouvre d'une couche vitreuse et imperméable, de silicate double de potassium et de plomb. Ce vernis est transparent. Pour les faïences communes, il convient de le rendre opaque en y ajoutant de l'oxyde d'étain. C'est un véritable émail.

Les *poteries communes* qui servent aux usages culinaires sont faites avec de l'argile ferrugineuse, mêlée de sable et de marne. Leur couverte est formée par un silicate double d'aluminium et de plomb.

FER

Fe = 56

État naturel et métallurgie. — Le fer est le plus important tous les métaux. La préparation et le travail en sont difficiles. ssi n'est-il pas le premier des métaux dont l'homme civilisé ait usage. Chacun sait que l'âge de bronze a précédé l'âge de fer. Les miers hommes qui ont employé ce métal l'ont extrait peut-être ces masses qui tombent de temps en temps à la surface du globe qu'on connaît sous le nom de météorites. Leur principal élément est le fer métallique. Il y est allié au nickel, au cobalt, au ome.

On emploie le fer sous trois états : à l'état de fer doux, de fonte, cier. Le fer doux est du fer presque pur ; la fonte est une comaison de fer avec du charbon et du silicium ; l'acier renferme eillement du charbon, mais en moindre proportion que la fonte. Les principaux minerais de fer sont le fer magnétique ou pierre imant Fe^3O^4, le fer oligiste et l'hématite rouge Fe^2O^3, le fer spaque ou carbonate ferreux CO^3Fe. Les différents hydrates de sesioxyde de fer (fer oolithique, hématite brune, etc.) et le carbote ferreux mêlé d'argile (fer limoneux), plus abondants que les écédents, sont moins riches et moins estimés.

Tous ces minerais sont oxydés. La métallurgie du fer consiste à réduire par le charbon, et à séparer le fer réduit de la gangue i est ordinairement siliceuse. Deux méthodes sont en usage ur arriver à ce but. La première consiste à chauffer des minerais hes, avec du charbon seulement : une partie de l'oxyde de fer se mbine alors avec la gangue pour former une scorie très-fusible licate double d'alumine et de fer). C'est la méthode *catalane*. L'aue consiste à mélanger le minerai avec du charbon et du carbonate chaux : la gangue se combine alors avec la chaux pour former silicate double d'alumine et de chaux qui ne fond qu'à une temrature très-élevée. Dans ces conditions, le fer s'unit à une poron du charbon pour former de la *fonte*. C'est la méthode des *hauts urneaux*.

1° *Méthode catalane*. On ne peut l'appliquer avec avantage qu'à es minerais très-riches, dans des pays où le combustible est cher, omme en Espagne, dans les Pyrénées, en Corse.

La figure 102 représente un four catalan. C'est un four à cuve en maçonnerie avec un creuset. On y place, sur une couche de charbon de bois bien allumée, deux tas juxtaposés : l'un de charbon, du côté de la tuyère; l'autre de minerai, du côté opposé. Le premier est double de l'autre. On alimente la combustion par le vent d'une soufflerie D qui arrive au bord du creuset. Le gaz carbonique produit de ce côté se convertit, dans l'épaisseur du foyer de charbon, en oxyde de carbone, qui réduit le minerai en le traversant, et passe lui-même à l'état de gaz carbonique. Il se forme ainsi du fer métallique. En même temps, une portion de l'oxyde ferrique, réduit à l'état d'oxyde ferreux, se combine avec la gangue pour former un silicate double alumino-ferreux qui est très fusible et qui constitue le *laitier*. Quant au fer réduit, il se rassemble dans le creuset sous forme d'une masse spongieuse, que l'on agglutine et que l'on forge sous le marteau.

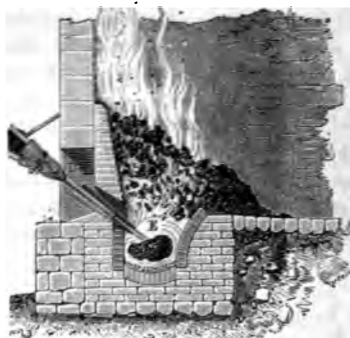


Fig. 102.

2° *Méthode des hauts fourneaux.* On peut y traiter tous les minerais de fer.

Après les avoir bocardés, on les mêle avec du calcaire (castine) et on introduit le mélange par couches alternatives avec du charbon de terre dans le haut fourneau.

Le haut fourneau offre la forme de deux troncs de cône superposés par leur base. Il est fermé à la partie inférieure où l'on injecte par les tuyères l'air destiné à alimenter la combustion. Il est ouvert à son sommet où on le charge continuellement, à mesure que la masse incandescente s'affaisse dans le fourneau, et que la masse fondue est extraite au dehors. Celle-ci se rassemble d'abord dans une cavité placée au-dessous du point où arrive le vent de la tuyère, et se sépare

ıns ce *creuset*, en métal qui gagne le fond et en *laitier* qui déborde et ıule au dehors. Quand le creuset est rempli de fonte, on fait couler

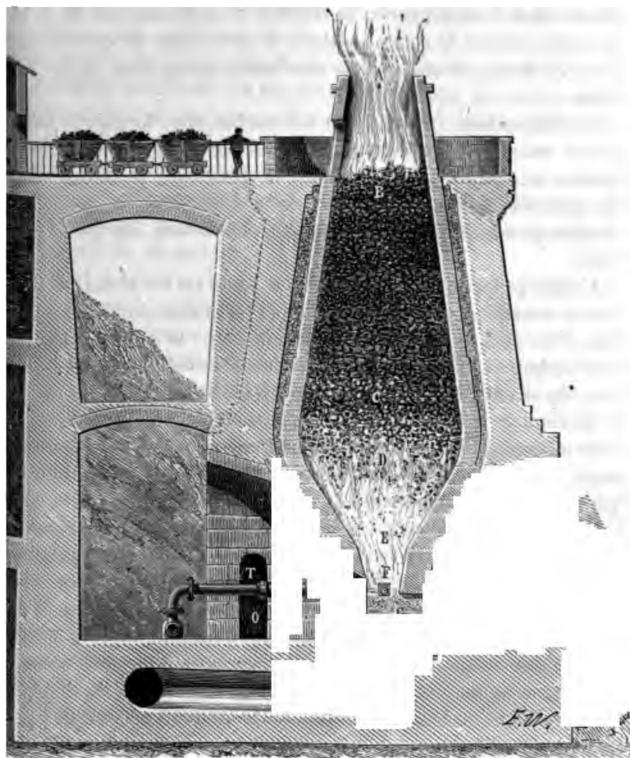


Fig. 103.

.le-ci dans des canaux creusés dans du sable, sur le sol de l'usine. ns ces sortes de moules, elle se solidifie sous forme de masses à :tion demi-circulaire, qui portent le nom de *gueuses*.

Les réactions qui se passent dans le haut fourneau présentent un and intérêt. A la partie inférieure où la température est la plus ævée, il se produit du *gaz carbonique*, par la combustion du char-

bon ; plus haut, dans la partie évasée, ce gaz est réduit par le charbon incandescent, en oxyde de carbone ; plus haut encore, dans la partie où le haut fourneau se rétrécit de nouveau, et où la température atteint le rouge sombre, le gaz oxyde de carbone réduit l'oxyde de fer. Il se forme là une masse spongieuse de fer métallique.

En descendant, ce fer s'unit au charbon pour former la *fonte*. En même temps, la silice de la gangue se combine avec la chaux pour former un silicate qui fond et qui va constituer le laitier. Une petite quantité de l'acide silicique est réduite dans la partie la plus chaude du fourneau, avec formation de silicium qui passe dans la fonte.

L'*affinage* a pour but de réduire la fonte en fer doux. Cette opération consiste à enlever à la fonte la plus grande partie de son charbon. Pour cela on la fond au contact de l'air : le silicium, une partie du charbon et même une petite quantité de fer s'oxydent pour former un silicate basique dont l'excès d'oxyde finit par être réduit par le charbon de la fonte. Celle-ci, appauvrie en charbon et en silicium, devient moins fusible et se convertit en masses spongieuses de fer doux. L'ouvrier rassemble ces masses et les porte sous le marteau qui en exprime les scories. Cet affinage se fait au charbon de bois. Un autre procédé consiste à faire l'affinage à la houille. On commence par fondre le métal au feu de coke dans un four rectangulaire. En injectant de l'air à la surface de la fonte et dans la masse du coke incandescent, on dépouille la fonte brute de son silicium et d'une portion de son charbon. Le métal ainsi affiné (fine-metal) est fondu ensuite sur la sole d'un fourneau à réverbère, sous une couche de scories ferrugineuses et de battitures de fer. L'oxygène de ces matières brûle le carbone de la fonte. Cette dernière opération porte le nom de *puddlage*.

Préparation du fer pur. On obtient du fer pur en réduisant l'oxyde ferrique pur par l'hydrogène à une température voisine du rouge, ou encore en réduisant du chlorure ferreux anhydre, placé dans un tube de porcelaine incandescent, par un courant de gaz hydrogène. Celui-ci se porte sur le chlore pour former de l'acide chlorhydrique et le fer reste sous forme de masse grise, spongieuse, douée de l'éclat métallique à l'endroit où elle revêt la surface de la porcelaine. (Peligot.)

Propriétés du fer doux. — Le fer forgé en barres n'est point

iquement pur. Il renferme une très-petite quantité de carbone, ·aces de silicium, de soufre, de phosphore et même d'azote. · doux le plus pur est celui qui est étiré et qui forme les fils ıvecin ou les pointes de Paris.

densité du fer forgé varie de 7,4 à 7,9. Ce métal est très-te- ductile et malléable. Le fer réduit en feuilles se nomme tôle. e recouverte d'une couche d'étain constitue le fer-blanc. On ıe fer galvanisé le fer recouvert d'une couche de zinc.

fer ne fond qu'aux températures les plus élevées qu'on puisse ire dans un fourneau à vent. Ramolli par une forte chaleur , il peut se souder à lui-même, propriété très-importante le travail de ce métal.

fer obéit à l'action de l'aimant : il est magnétique; mais il pas susceptible comme l'acier de s'aimanter. c'est-à-dire de ir aimant lui-même.

e conserve sans altération dans l'air sec, à la température or- e. Au rouge, il absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde noir : (oxyde des battitures).

peut obtenir le fer sous forme d'une poussière noire très-té- en réduisant l'oxyde ferrique très-divisé par un courant d'hy- ne, à une température aussi basse que possible. Dans cet état, s'enflamme à l'air, à la température ordinaire : il est *pyropho-*

fer s'oxyde rapidement dans l'air humide; il se couvre de le, et la rouille est un hydrate ferrique. On admet que l'oxyda- lu fer mouillé par l'eau s'accomplit d'abord aux dépens de l'oxy- dissous dans cette eau, et qu'elle continue avec plus d'intensité u'une légère couche d'hydrate ferrique s'est déposée sur le l. Cet hydrate formant avec le fer lui-même un couple voltaïque, résulte que l'eau est décomposée : l'hydrogène déplacé par le unit en partie à l'azote de l'air pour former de l'ammoniaque. observé, en effet, que la rouille renferme toujours une petite tité d'ammoniaque.

fer décompose l'eau à la température rouge, en mettant l'hy- ène en liberté (page 73). Il se dissout aisément dans l'acide :hydrique avec dégagement d'un gaz hydrogène impur et fé- Son oxydation par l'acide azotique présente des phénomènes ıux.

xpériences. 1° Je *verse de l'acide* azotique faible sur des pointes

de Paris bien brillantes : le métal est immédiatement attaqué et dissout avec un dégagement abondant de vapeurs rouges.

2° D'un autre côté, le même métal n'est pas attaqué par l'a azotique très-concentré (monohydraté). Ce liquide jaune surnag pointes de Paris, et c'est à peine si je vois quelques bulles t petites se dégager de la surface du métal. Je décante mainte l'acide concentré et je le remplace par l'acide faible qui tout à l'h attaquait si vivement le métal : il ne l'attaque plus.

En séjournant dans l'acide concentré, le fer est devenu pas s'est recouvert d'une mince couche de gaz qui protége mainte sa surface. Mais il suffit que je le touche en un point quelcon avec un fil de cuivre, que je plonge rapidement dans la liqu pour que l'action de l'acide sur le fer se manifeste de nouveau l'instant même.

Ces phénomènes singuliers se rattachent à ce qu'on nomm *passivité* du fer.

Fontes et aciers. — Les propriétés et l'aspect de la *font* rient avec la proportion de charbon et de silicium qu'elle cont Le fer ne forme point avec ces corps un composé défini. Ils sem s'être dissous dans la fonte tant qu'elle est liquide. Lorsque, saturée de charbon, elle se refroidit brusquement, elle forme masses dures et cassantes, plus blanches que le fer, et qui semb homogènes. C'est la *fonte blanche*. Soumise à un refroidisse lent, elle laisse déposer, à l'état de graphite lamelleux, une pa notable du charbon qu'elle renferme. Moins homogène, elle alors douée d'une certaine malléabilité. C'est la *fonte grise*.

Certaines fontes renferment des traces de soufre et de p phore. Celles-ci restent blanches, même après un refroidisse très-lent. D'autres sont *lamelleuses* et *miroitantes* : elles renfer du manganèse et sont très-riches en charbon.

La proportion de carbone que renferment les fontes varie 2 et 5, 5. p. 100. L'*acier* est moins carburé : il renferme de 2 p. 100 de charbon. Les quantités de carbone que renferme aciers et même les fontes sont telles, qu'il est difficile de sup que ces produits constituent de véritables carbures de fer.

On peut obtenir de l'acier par une décarburation partie la fonte. C'est la fonte manganésifère qui est surtout propre usage. On la soumet à un affinage partiel en la maintenant pe quelques heures à l'état liquide sous une couche de scories

xyde de fer. Une partie du carbone de la fonte est brûlée par gène de cet oxyde. On obtient ainsi l'*acier naturel*.

fer doux peut être converti en acier. L'opération s'exécute des caisses en briques réfractaires dans lesquelles on introduit, couches alternatives, des barres de fer, du charbon de bois pulé et mêlé avec une petite quantité de cendres et de sel marin. barres se trouvant ainsi isolées au milieu d'un lit de charbon, hauffe au rouge, dans un four, les caisses fermées. Le métal inescent s'imprègne de charbon et se trouve converti, l'opération tinée, en acier, dit *de cémentation*.

acier le plus homogène et le plus estimé est l'*acier fondu*. On ient en fondant l'acier brut dans des creusets placés dans un à vent.

écemment M. Bessemer est parvenu à introduire dans la fabrion de l'acier un perfectionnement important. Son procédé cone à introduire dans du fer fondu et complétement affiné des ntités variables d'une fonte convenablement choisie.

ans ce procédé, qui porte le nom de son inventeur, la décarbuon préalable de la le, que l'on veut sformer en acier, produite sous l'ince d'un courant arrivant sous presdans le métal en ion. L'opération s'effue dans l'appareil ésenté (*fig*. 104), et l'on nomme *convisseur*. Cet appareil, présente une forme de, est construit en avec un fort revêteit de briques réfracres. On peut lui imer un mouvement bascule. L'air arrive pression par la tuyère qui débouche dans la partie inférieure convertisseur. Pour faire fonctionner celui-ci, on le remplit



Fig. 104.

d'abord de coke incandescent dont on active la combustion par la soufflerie. Quand il est porté à la température blanche, on vide le coke et on le remplace par de la fonte en fusion, en inclinant le convertisseur, pour empêcher le métal fondu de couler dans la tuyère. On fait alors marcher la soufflerie et l'on redresse l'appareil. L'air comprimé barbotte dans la fonte et en brûle tout le carbone. L'orifice supérieur de l'appareil donne issue à une flamme d'une grande intensité. L'aspect de cette flamme permet de juger de la marche de l'opération et en indique très-nettement le terme. A ce moment, on incline l'appareil, on arrête l'insufflation de l'air, et on ajoute au fer affiné la quantité de fonte nécessaire pour le transformer en acier, environ 7 p. 100. On coule ensuite cet acier fondu dans des cylindres préalablement chauffés.

Tout le monde connaît les précieuses qualités de l'acier. Il est susceptible d'un beau poli. Il est ductile et malléable comme le fer et se laisse forger comme lui. A la température où celui-ci se ramollit, l'acier fond. Il devient dur et cassant lorsqu'on le refroidit brusquement après l'avoir chauffé au rouge. Cette opération, qu'on nomme la *trempe*, développe dans l'acier des qualités nouvelles : l'élasticité, la dureté. Il les prend à des degrés divers, suivant la rapidité du refroidissement et suivant la différence entre la température où il a été porté et celle du milieu où il se refroidit. Plus la température était élevée, et plus le refroidissement était rapide, plus grande est la dureté qu'il acquiert. A la suite d'un refroidissement très-lent, il devient malléable comme le fer.

Lorsqu'on réchauffe l'acier trempé et qu'on le laisse refroidir ensuite lentement, il perd sa dureté en totalité ou en partie. Il la perd complétement si on le porte à la température où il avait été exposé avant de subir la trempe elle-même. Il se *détrempe* incomplétement, c'est-à-dire qu'il conserve un certain degré de dureté et d'élasticité si on le recuit à des températures inférieures. On peut juger à l'avance des qualités qu'il prendra après le refroidissement, par les teintes diverses qui se développent à sa surface pendant qu'on le réchauffe. Chacune de ces teintes correspond à une température déterminée.

Le jaune paille correspond à		220°
Le brun	—	255°
Le bleu clair	—	285-290°
Le bleu indigo	—	295°
Le vert d'eau	—	331°

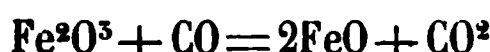
OXYDES DE FER.

On en connaît trois, savoir :

L'oxyde ferreux.	FeO
L'oxyde magnétique ou pierre d'aimant. .	Fe^3O^4
L'oxyde ferrique.	Fe^2O^3

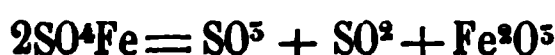
M. Fremy a signalé, en outre, l'existence d'un acide ferrique dont la composition n'est pas encore bien connue.

Oxyde ferreux FeO. — M. Debray a obtenu ce corps en soumettant à une réduction partielle du peroxyde de fer. Pour cela cet oxyde est chauffé dans un courant de gaz, formé de volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Il reste une poudre noire qui est l'oxyde ferreux.



$$Fe^2O^3 + CO = 2FeO + CO^2$$

Oxyde ferrique. — On le trouve dans la nature à l'état anhydre dans l'hématite rouge, dans le fer oligiste et dans le fer spéculaire. On le prépare par calcination du vitriol vert. Ce sel, après avoir perdu son eau, se décompose au rouge en anhydride sulfurique, anhydride sulfureux et peroxyde de fer.

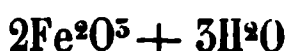


$$2SO^4Fe = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3$$

On obtient ainsi une poudre rouge bien connue sous le nom de *colcothar*.

Ce corps est amorphe, tandis que le fer oligiste est cristallisé en rhomboèdres aigus. M. H. Deville est parvenu récemment à convertir l'oxyde ferrique amorphe en oxyde cristallisé, en chauffant le premier au rouge au milieu d'un courant très-lent de gaz chlorhydrique.

La rouille est un hydrate ferrique, combinaison d'oxyde ferrique et d'eau qui possède ordinairement la composition.



$$2Fe^2O^3 + 3H^2O$$

Un tel hydrate se rencontre aussi dans la nature. Un autre hydrate naturel, $Fe^2O^3 + H^2O$, est connu sous le nom de *gœthite*.

Expérience. Dans une solution étendue de chlorure ferrique, je verse de l'ammoniaque ou de la potasse : il se forme un précipité volumineux, floconneux, couleur de rouille, qui constitue un hydrate ferrique.

J'ajoute maintenant à du chlorure ferrique un excès d'acide tar-trique (acide du tartre) : puis je sursature la liqueur par la potasse : il ne se produit pas de précipité d'hydrate ferrique, mais la liqueur reste transparente.

On tire partie de cette propriété, en analyse, pour la séparation de l'oxyde ferrique d'avec d'autres oxydes, que l'acide tartrique ne retient pas en solution dans le sein d'une liqueur alcaline.

On connaît une modification soluble de l'hydrate ferrique. (Péan de Saint-Gilles.) Graham la prépare en soumettant l'acétate ferrique à la dialyse (page 212).

Si l'on verse une solution d'acétate dans le tambour d'un appareil dialyseur, et qu'on renouvelle à plusieurs reprises l'eau de la cuve, le sel finit par se décomposer entièrement. De l'acide acétique passe dans l'eau à travers la membrane, et il reste dans le dialyseur un hydrate ferrique soluble. (Graham.)

SULFURES DE FER.

On connaît plusieurs sulfures de fer :

Le **bisulfure** ou la **pyrite** FeS^2, minéral très-répandu, est le plus important de ces sulfures. Il se présente sous deux formes distinctes.

La *pyrite jaune*, qui cristallise dans le système cubique. Elle se présente sous forme de cubes ou de dodécaèdres brillants, offrant une couleur d'un jaune d'or et un éclat métallique.

La *pyrite blanche*, qui forme des prismes rhomboïdaux diversement modifiés et présentant une couleur jaune verdâtre terne. Cette variété de pyrite, beaucoup plus altérable que l'autre, possède une grande tendance à attirer l'oxygène de l'air pour se convertir en sulfate.

Chauffée au rouge en vase clos, la pyrite perd une partie de son soufre.

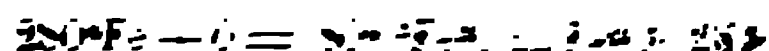
On nomme *pyrite magnétique* une combinaison de protosulfure et de sesquisulfure de fer qu'on rencontre dans la nature et qui cristallise en prismes hexagonaux réguliers.

Le **protosulfure de fer** FeS se trouve contenu en petite quantité dans un grand nombre de météorites. On l'obtient ordinairement en chauffant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de trois parties de limaille de fer et de deux parties de soufre ; on coule la matière quand elle est fondue. Elle se concrète en masses cassantes,

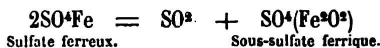
tres, douées de ... métalli...
ès-propre à la préparation ...

chlorure ferreux ...
hydrique ... sur le fer ...
, nacrées. Lorsqu'on ...
re. il s'y dissout ...
e est verte et ...
des prismes ...
ferreux hydraté ...
chlorure ferrique ...
ourant de chlore sur le fil ...
de verre ...
ndescente, et ...
que sous forme d'un ...
corps est ...
, jaune, ...
iple de l'hématite ...
en faisant passer un courant ...
rure ferreux.

sel était anciennement connu ...
érose verte ...
eur moindre ...
ratoires ...
ient aisé ...
ène sulfuré ...
du.
vitriol vert ...
t sept molécules d'eau ...
taux s'effleurissent ...
uit par suite ...
ion d'un sous-sulfate ferrique



Chauffés, ils perdent leur eau. Six molécules se dégagent à 11
la septième n'est chassée qu'à 300°. Le sel se décompose, à [illegible]
température plus élevée, en gaz sulfureux et en un sous-sulfate fer-
rique différent du précédent



$$2SO^4Fe = SO^2 + SO^4(Fe^2O^2)$$

Sulfate ferreux. Sous-sulfate ferrique.

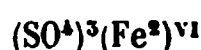
Les cristaux de vitriol vert sont très-solubles dans l'eau. 100 par-
ties de sulfate ferreux se dissolvent dans 164 parties d'eau à 10° et
dans 30 parties d'eau bouillante.

La solution verte absorbe l'oxygène de l'air, se trouble et lais[se]
déposer du sous-sulfate ferrique jaune.

On connaît d'autres hydrates du sulfate ferreux. Nous signaler[ons]
particulièrement un sel cristallisé avec quatre molécules d'eau [qui]
se dépose, d'après Mitscherlich, à 80° d'une solution de sulfate [fer-]
reux, saturée à l'ébullition. En évaporant dans le vide une sol[ution]
de sulfate ferreux additionnée d'acide sulfurique, M. Marignac a [vu]
se déposer d'abord le sulfate ferreux avec 7 molécules d'eau, [puis]
un sulfate $SO^4Fe + 5H^2O$, et finalement le sulfate $SO^4Fe + 4H^2O$.

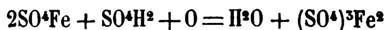
Le sulfate $SO^4Fe + 5H^2O$ est isomorphe avec le sulfate cuivriq[ue]
cristallisé (vitriol bleu) et cristallise comme lui en prismes dis[sy-]
métriques.

SULFATE FERRIQUE.



$$(SO^4)^3(Fe^2)^{VI}$$

On obtient ce sel en chauffant le sulfate ferreux avec de l'ac[ide]
azotique et de l'acide sulfurique. On évapore la solution brune, et [on]
dessèche fortement le résidu :



$$2SO^4Fe + SO^4H^2 + O = H^2O + (SO^4)^3Fe^2$$

Le sulfate ferrique est une masse blanche, légèrement jaun[âtre,]
qui se dissout très-lentement, mais complétement dans l'eau. [La]
solution est d'un jaune brun et présente une réaction acide.

Concentrée par l'évaporation, elle laisse déposer une masse cr[is-]
talline jaunâtre et déliquescente, qui constitue le sulfate ferriq[ue]
hydraté.

Il existe divers *sous-sulfates ferriques ;* ceux que nous avons me[n-]
tionnés plus haut résultent de l'action d'une molécule d'oxyde fe[rrique]

sur une ou deux molécules d'acide sulfurique. Le sulfate di-, résultant lui-même de l'union d'une molécule d'oxyde fer- sur 3 molécules d'acide sulfurique.

$$SO^4H^2 + Fe^2O^3 = H^2O + SO^4(Fe^2O^2)''$$

1 mol. acide sulfurique. — Monosulfate ferrique.

$$\begin{matrix} SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \end{matrix} + Fe^2O^3 = 2H^2O + \begin{matrix} SO^4 \\ SO^4 \end{matrix} (Fe^2O)^{iv}$$

2 mol. acide sulfurique. — Disulfate ferrique.

$$\begin{matrix} SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \end{matrix} + Fe^2O^3 = 3H^2O + \begin{matrix} SO^4 \\ SO^4 \\ SO^4 \end{matrix} (Fe^2)^{vi}$$

3 mol. acide sulfurique. — Trisulfate ferrique (sulfate ferrique normal).

isulfate résulte de la saturation complète de l'acide sulfu-ar l'oxyde ou l'hydrate ferrique.

sulfate ferrique est obtenu sous forme d'une solution rouge ncé, lorsqu'on fait digérer une solution concentrée de sul-rique normal avec de l'hydrate ferrique. Soumise à l'ébulli-tte solution laisse déposer un précipité d'un sulfate plus ba-andis que le sel normal reste en dissolution.

CARBONATE FERREUX.

$$CO^3\dot{F}e$$

spathique, qui cristallise en rhomboèdres, est du carbonate Lorsqu'on ajoute une solution de carbonate sodique à une de sulfate ferreux, on obtient un précipité blanc verdâtre olore rapidement à l'air, en attirant l'oxygène et en perdant arbonique. Récemment précipité, il se dissout dans un grand 'acide carbonique.

actères des sels ferreux. — Leur solution est verte. Elle int précipitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'ammo-forme un précipité noir de sulfure ferreux. La potasse et niaque y font naître un précipité blanc verdâtre d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif, et qui se colore rapi-à l'air. Le ferrocyanure de potassium (prussiate jaune de) forme, dans les sels ferreux, un précipité bleu clair. Le nure (prussiate rouge) y forme un précipité bleu foncé.

20.

La solution de noix de galle ne colore pas les solutions ferreuse

Caractères des sels ferriques. — L'hydrogène sulfuré y f naître un précipité de soufre, en les réduisant à l'état de sels f reux. Le sulfure d'ammonium les précipite en noir. La potasse l'ammoniaque forment dans les sels ferriques un précipité ro brun qui est de l'hydrate ferrique, insoluble dans un excès réactif. Le ferrocyanure de potassium y forme un précipité foncé qui est le *bleu de Prusse*.

Le ferricyanure de potassium y fait naître une coloration foncé, sans qu'il se forme de précipité.

Le sulfocyanure de potassium y produit une coloration rou sang.

La solution de noix de galle y forme un précipité d'un noir qui constitue l'encre.

ZINC

Zn = 65,2

Traitement des minerais de zinc. — Les minerais d que l'on exploite sont la *calamine* et la *blende*. La calamine carbonate de zinc souvent mélangé de silicate. On y trouve de l de fer. La blende est un sulfure de zinc. Elle renferme fréquen une petite quantité de sulfure ferreux, qui la colore en bru ou moins foncé.

Les minerais de zinc sont abondants en Angleterre, en Silési Belgique, aux environs de Liége. Ils sont généralement acc gnés d'autres minerais. Ainsi la blende est souvent mélangée rite et de galène (sulfure de plomb). On commence par soume minerai à un système de lavages fort ingénieux, où les divers res se séparent les uns des autres, grâce à leur densité diffé

Pour extraire le zinc de la blende isolée par ce triage, ou calamine, on grille préalablement ces minerais. Par l'action chaleur, la calamine perd du gaz carbonique et de l'eau. I grillage la blende dégage du gaz sulfureux et se convertit en Ainsi ramenés tous deux à l'état d'oxyde, et rendus plus fr par l'action de la chaleur, les minerais de zinc, sont pulvér calcinés avec du charbon. Il se dégage de l'oxyde de carbone, zinc, mis en liberté, se volatilise et vient se rendre dans des ·ients où il se condense.

Cette opération s'exécute dans des cylindres de terre réfractaire, rangés en grand nombre dans un four et dont les extrémités ouvertes sont en communication avec des allonges en tôle zinguée qui servent de récipients (*fig.* 105). En Silésie, on remplace ces cornues cylindriques par des moufles qui sont chauffés dans un four, et qui sont en communication avec des récipients placés au dehors (*fig.* 106).



Fig. 105.



Fig. 106.

En Angleterre, la réduction des minerais grillés se fait dans des creusets dont le fond percé livre passage à un tuyau vertical, qui aboutit à un réservoir placé au-dessous du fourneau. Les vapeurs de zinc s'élèvent d'abord et sont conduites par le tuyau hors du creuset : elles se condensent et le métal liquide coule dans le récipient (*fig.* 107). C'est ce qu'on nomme une distillation par *descensum*.

Le zinc du commerce n'est pas toujours pur, surtout lorsqu'il est livré en masse. Il est allié à de petites quantités de fer, de cuivre, de plomb, de cadmium, de charbon et d'arsenic. Le zinc laminé est moins impur. On purifie le zinc en le faisant fondre à plusieurs reprises avec de petites quantités de nitre.

Propriétés. — Le zinc possède une couleur d'un blanc bleuâtre ; sa densité varie de 6,86 à 7,20, suivant qu'il a été fondu ou laminé ; sa cassure est lamelleuse et brillante. Le zinc du commerce est cassant à la *température ordinaire* ; il devient malléable à quel-

ques degrés au-dessus de 0° ; mais, lorsqu'on le chauffe à !
devient de nouveau cassant. Il fond à 410° et distille vers
(H. Deville et Troost.) Dans l'air humide sa surface se ternit
tement, mais l'oxydation n'est
perficielle. Elle est due à la for
d'un hydrocarbonate de zinc q
mant à la surface du métal u
che imperméable, le préserve d
dation.



Fig. 107.

Chauffé au rouge, au contact
il se volatilise et brûle avec une
verte en se transformant en ox
lui-ci s'élève en fumée et retom
tôt sous forme de flocons blan
légers, qu'on nommait autrefo
de zinc*, *nihilum album*, *lana
***phica*, etc.**

Le zinc se dissout avec dég
d'hydrogène dans les acides chlorhydrique et sulfurique,
solutions bouillantes de potasse et de soude. Lorsqu'il est
ment pur, il ne se dissout que très-difficilement dans l'acic
rique faible, à la température ordinaire, et si le métal
merce s'y dissout aisément, il faut attribuer ce fait à la
d'une petite quantité de métaux étrangers. Ces derniers,
négatifs par rapport au zinc, déterminent la formation d'u
voltaïque, où le zinc est l'élément le plus oxydable.

On nomme *fer galvanisé* le fer recouvert d'une mince co
zinc. On le prépare en plongeant les objets en fer bien déca
un bain de zinc.

Le *laiton* ou *cuivre jaune* est un alliage de cuivre et et
On l'obtient en fondant les deux métaux dans des creuset

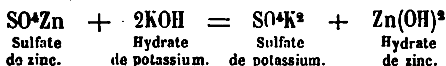
OXYDE DE ZINC.

nO

On prépare cet oxyde, dans les arts, en chauffant du zi
de vastes moufles : pour séparer quelques traces de zin
lique, on le délaye dans l'eau et on décante rapidement la
blanche. Le métal tombe au fond du vase avant que la

anche, plus légère, ait eu le temps de se déposer; elle est entraînée par l'eau dans un second vase où elle se dépose par le repos. Cette opération porte le nom de lévigation.

L'oxyde de zinc est blanc, irréductible par la chaleur, insoluble dans l'eau. On connaît une combinaison de cet oxyde avec l'eau. L'hydrate de zinc se précipite, lorsqu'on ajoute un alcali à une solution d'un sel de zinc.



$$SO^4Zn + 2KOH = SO^4K^2 + Zn(OH)^2$$

Sulfate de zinc. Hydrate de potassium. Sulfate de potassium. Hydrate de zinc.

Un excès d'alcali dissout le précipité.

On fait un grand usage de l'oxyde de zinc dans les arts. Il remplace la céruse dans la peinture à l'huile.

SULFURE DE ZINC.



ZnS

La *blende*, que l'on rencontre dans la nature, est du sulfure de zinc. Elle cristallise généralement en octaèdres réguliers, quelquefois en doubles pyramides à 6 faces. (Friedel.)

En ajoutant un sulfure alcalin à la solution neutre d'un sel de zinc, on obtient un précipité blanc, qui est un sulfure de zinc hydraté. Chauffé modérément au contact de l'air, le sulfure de zinc fixe 4 atomes d'oxygène et se convertit en sulfate. A une température très-élevée, il se convertirait en oxyde, avec dégagement de gaz sulfureux.

CHLORURE DE ZINC.



$ZnCl^2$

Le zinc, réduit en feuilles très-minces, brûle dans le chlore. On prépare le chlorure de zinc, dans les laboratoires, en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique. La solution aqueuse, évaporée en consistance sirupeuse, laisse déposer un chlorure hydraté, $ZnCl^2 H^2O$, qui cristallise en octaèdres déliquescents. Fortement chauffé, ce sel laisse dégager son eau et fond vers 250°. Par le refroidissement, on obtient une masse blanche, solide, qui est le chlorure anhydre. Dans cet état, le chlorure de zinc est très-avide d'eau : exposé à l'air, il en attire l'humidité. Il se volatilise au

rouge, sans se décomposer. Il est très-soluble dans l'eau et se di sout aussi dans l'alcool.

SULFATE DE ZINC.



$$SO^4Zn + 7H^2O$$

Ce sel était connu autrefois sous le nom de ***vitriol blanc*** ou *cou rose blanche*. On l'obtient par un grillage modéré de la blende.

Les blendes étant souvent mélangées de pyrites, il se forme (sulfate de zinc et du sulfate de fer. En soumettant ce produit gril au lessivage, on en extrait ces deux sels. La solution est évaporé et le résidu sec est soumis à une calcination modérée. Le sulfate (fer se décompose (page 349), en donnant de l'acide sulfurique, distille, et du colcothar, qui reste mêlé au sulfate de zinc. Le ré étant repris par l'eau, ce dernier sel se dissout et se dépose cristaux par le refroidissement de la solution concentrée.

Dans les laboratoires, on obtient ce sel en dissolvant le zinc da l'acide sulfurique : c'est le résidu de la préparation de l'hydrogè

Le sulfate de zinc cristallisé renferme 7 molécules d'eau.

Dans cet état, il se présente sous forme de prismes rhomboïda droits (orthorhombiques). Il est isomorphe avec le sulfate de m gnésium.

Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, dont il perd molécules. La septième ne se dégage qu'à 238°.

Au rouge vif, il se décompose en oxyde de zinc, gaz sulfureux oxygène.

Le sulfate de zinc est très-soluble dans l'eau. 100 parties d'e dissolvent, à 10°, 48,36 de sulfate anhydre ; à 100°, 95,6 parties sulfate anhydre. La solution possède une saveur styptique.

Le sulfate de zinc forme avec les sulfates alcalins des sels doubl cristallisables. Ainsi il existe un sulfate double de zinc et de pota sium qui renferme :



$$SO^4Zn,SO^4K^2 + 6H^2O$$

Caractères des sels de zinc. — Ils sont incolores, à moi que l'acide ne soit coloré.

Leurs solutions neutres sont décomposées partiellement par l'h drogène sulfuré, qui en précipite du sulfure de zinc blanc. L'add n d'un acide minéral empêche la formation du précipité. Par co

e, les sels de zinc à acides organiques, tels que l'acétate et le lactate, sont décomposés complétement par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'ammonium forme, dans les sels de zinc, un précipité blanc de sulfure. Cette réaction est caractéristique.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment des précipités blancs, solubles dans un excès de réactif.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc.

CADMIUM

Cd = 112

État naturel et extraction. — Il est un métal, le cadmium, qu'on trouve généralement associé, en petite quantité, au zinc, soit à l'état oxydé dans la calamine, soit à l'état de sulfure dans la blende. Comme il est plus volatil que le zinc, il se concentre dans les premiers produits de la distillation.

On le trouve surtout, à l'état d'oxyde, dans les poussières brunes que l'on désigne sous le nom de *cadmies*, et qui se condensent, pendant les premières heures de la distillation, dans les allonges adaptées aux cornues (page 355). Mêlées avec du charbon et calcinées, ces poussières donnent un alliage de zinc et de cadmium qui distille.

On en extrait le cadmium, en dissolvant l'alliage dans l'acide sulfurique étendu et en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur acide. Le cadmium se précipite à l'état de sulfure jaune.

On dissout ce sulfure dans l'acide chlorhydrique et on précipite la solution de chlorure de cadmium par le carbonate d'ammoniaque. On obtient ainsi du carbonate de cadmium que l'on calcine. Il reste de l'oxyde, que l'on mêle avec un dixième de son poids de charbon et que l'on calcine dans une cornue de grès. Le cadmium distille.

Propriétés. — A l'état de pureté, ce métal présente un éclat blanc, mais il se ternit à l'air. Sa densité est de 8,60 à 8,69. Il fond à 320°. (Person.) Il bout à 860°. (H. Deville et Troost.) On peut l'obtenir cristallisé en octaèdres.

Il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

Oxyde de cadmium CdO. — On l'obtient en calcinant le car-

bonate ou l'azotate. Il est d'un jaune brun ou d'un brun plus o moins foncé. Il est réduit par le charbon et par l'hydrogène à un température élevée, et sa réduction est plus facile que celle d l'oxyde de zinc.

Sulfure de cadmium CdS. — Ce sulfure se rencontre, dans nature, sous forme de cristaux d'un jaune clair, offrant la form d'un prisme hexagonal, terminé par une pyramide à 6 faces.

On le prépare, dans les laboratoires, en précipitant un sel d cadmium par l'hydrogène sulfuré ou par un sulfure soluble. On o tient un précipité amorphe d'un beau jaune. Dans cet état, il e employé dans la peinture à l'huile.

Iodure de cadmium CdI^2. — On obtient ce sel en faisant d gérer le cadmium divisé avec de l'iode en présence de l'eau. Il cr tallise de sa solution aqueuse en tables hexagonales, transparent incolores et douées d'un grand éclat. Il est soluble dans l'eau dans l'alcool.

Sulfate de cadmium. $SO^4Cd + 4H^2O$. — Ce sel, qu'on obti en dissolvant le métal, l'oxyde ou le carbonate dans l'acide sul rique étendu, se dépose de la solution neutre et concentrée s forme de beaux prismes, droits, à base rectangle. Ces cristaux s efflorescents.

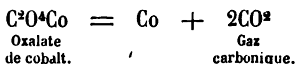
COBALT

$Co = 59$

Découvert par Brandt en 1733.

Le cobalt se rencontre, dans la nature, principalement à l'é d'arséniure $CoAs^2$, de sulfo-arséniure CoAsS (cobalt gris). Ses min rais sont principalement exploités en vue de la préparation d'u masse vitreuse, d'un bleu foncé, combinaison de silicate de cob et de silicate de potassium, qu'on désigne sous le nom de *smalt* o *azur*.

Le cobalt se prépare, dans les laboratoires, par calcination d l'oxalate de cobalt dans un creuset couvert.



$$C^2O^4Co = Co + 2CO^2$$

Oxalate de cobalt. — Gaz carbonique.

On l'obtient, sous forme d'un culot métallique, en chauffant le

métal pulvérulent, au feu [illegible]
place ce dernier creuset dans un [illegible]
garnit de chaux vive [illegible]
Claire Deville.)

Le cobalt pur est [illegible]
densité est de 8.6. Il est magnétique.

A la température ordinaire [illegible]
se convertit en oxyde.

Oxydes de cobalt. — [illegible]
quioxyde Co^2O^3 et [illegible]

On obtient le *protoxyde* [illegible]
cobalt. C'est une [illegible]
hydrogène, le charbon [illegible]

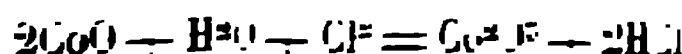
Fondu avec le borax au chalumeau [illegible]
verre bleu.

L'oxyde de cobalt est employé pour [illegible]
porcelaine.

Lorsqu'on ajoute de la potasse [illegible]
balt, on obtient un précipité rose qui est un hydrate de cobalt



On obtient le *sesquioxyde de cobalt* [illegible] passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate cobaltique rose.



Le sesquioxyde se dépose sous forme d'un hydrate noir, qui perd son eau lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Chlorure de cobalt $CoCl^2$. — Lorsqu'on chauffe du cobalt pulvérulent dans un courant de chlore, il s'enflamme et se convertit en chlorure, qui se sublime sous forme d'écailles bleues. On obtient une solution de ce chlorure, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le protoxyde ou le carbonate de cobalt. La solution neutre est rouge groseille, et donne, par l'évaporation, des cristaux de même couleur, qui sont un chlorure hydraté. Mais, lorsqu'on l'a concentrée, après l'avoir mêlée avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, elle devient bleue. Ce changement de couleur, dû à la formation d'un chlorure anhydre, dans le sein même de la liqueur chaude, a fait employer le chlorure de cobalt, comme encre [illegible]

pathique. Les caractères tracés avec la solution étendue, qui est rose, sont invisibles sur le papier blanc et apparaissent en bleu, lorsqu'on chauffe ce dernier. Ils disparaissent de nouveau à l'air froid et humide.

Sulfate de cobalt. — On trouve, dans la nature, un sulfate $SO^4Co + 7H^2O$, qui cristallise en prismes clinorhombiques. On obtient le même sel, en dissolvant l'oxyde ou le carbonate de cobalt dans l'acide sulfurique faible, et en concentrant la solution rouge. A la température ordinaire, elle laisse déposer des cristaux rouges isomorphes, avec le sulfate ferreux. Entre 20° et 30°, elle donne des prismes orthorhombiques; renfermant 6 molécules d'eau et isomorphes avec le sulfate de magnésium.

Caractères des sels de cobalt. — Les sels de cobalt les plus importants sont formés par le protoxyde. Leur solution est rose ou rouge groseille. Concentrée et chaude, elle devient bleue, surtout en présence d'un excès d'acide.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions cobaltiques.

Le sulfure d'ammonium y forme un précipité noir. La potasse forme un précipité bleu, qui est un sel basique. En présence d'un excès de potasse, ce précipité se convertit en hydrate de cobalt, qui est d'un rose sale.

L'ammoniaque y forme un précipité bleu, soluble dans un excès de réactif.

Chauffés au chalumeau avec du borax, les sels de cobalt donnent une perle d'un bleu pur.

NICKEL

Ni = 59

Découvert par Cronstedt en 1751.

État naturel et extraction. — On le trouve, à l'état d'arséniure $NiAs^2$, dans le kupfernickel ou nickeline. Dans la préparation du smalt avec les minerais de cobalt, qui renferment toujours du nickel, ce dernier métal se combine avec de l'arsenic et avec une certaine proportion de soufre, pour former une masse d'apparence métallique, qu'on désigne sous le nom de *speiss*.

Dans les arts, on extrait le nickel du kupfernickel ou du speiss.

s les laboratoires, on le prépare en réduisant l'oxyde dans un t brasqué, ou en calcinant l'oxalate à l'abri du contact de Fondu au rouge blanc, dans un creuset de chaux vive, le se rassemble en un culot métallique. (H. Sainte-Claire De-

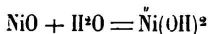
oriétés. — Le nickel pur est d'un blanc grisâtre. Il est mal- ductile, très-tenace. Sa densité est $= 8,279$; elle s'élève à par l'action du marteau. Le nickel est le plus dur des, mé- près le manganèse. Il est moins fusible que le fer, plus fusible manganèse. Il est magnétique à la température ordinaire, l cesse de l'être vers 250°. Il est inaltérable à l'air à la tem- re ordinaire. Au rouge, il attire l'oxygène. Il se dissout len- t dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, rapide- lans l'acide azotique. Au contact de l'acide azotique concentré, ent passif, comme le fer.

nickel est employé dans les arts, pour la préparation d'un nommé packfong ou maillechort, et qui renferme 50 p. de , 25 p. de nickel et 25 p. de zinc.

l'électrolyse d'une solution de sulfate double d'ammoniaque nickel, le nickel se dépose sous forme d'une couche métalli- illante. (A. C. et E. Becquerel). M. Adams a fait récemment plication de cette propriété pour le nickélisage de divers ob- ar les procédés de la galvanoplastie.

ydes de nickel. — On connait un protoxyde NiO et un ses- de Ni^2O^3.

rotoxyde anhydre est une poudre d'un gris cendré. On l'ob- ar une forte calcination de l'azotate ou du carbonate de nickel. utant de la potasse à un sel de nickel, on obtient un précipité omme qui est un hydrate.



$$NiO + H^2O = \overset{''}{Ni}(OH)^2$$

sesquioxyde de nickel s'obtient en calcinant l'azotate modéré- . Il est noir. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans au tenant en suspension de l'hydrate de nickel, on obtient une e d'un brun foncé qui est un hydrate de sesquioxyde. On aussi obtenir cet hydrate en précipitant un sel de nickel par potasse additionnée d'un hypochlorite alcalin.

tement calciné, le sesquioxyde de nickel abandonne de l'oxy- et se *convertit en protoxyde.* Traité par l'acide chlorhydriq

il donne du chlorure de nickel, en même temps qu'il se dégage du chlore.



$$Ni^2O^3 + 6HCl = 3H^2O + 2NiCl^2 + Cl^2$$

Chlorure de nickel $NiCl^2$. — On l'obtient anhydre en faisant agir le chlore sur du nickel en limaille ; chauffé au rouge obscur, il est volatil et se sublime en écailles d'un jaune d'or. Le chlorure hydraté se forme par l'action de l'eau bouillante sur le chlorure anhydre, ou par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde ou le carbonate de nickel. La solution est verte. Elle, donne après concentration, de beaux cristaux verts qui sont un chlorure hydraté $NiCl^2 + 9H^2O$.

Sulfate de nickel $SO^4\ddot{N}i + 7H^2O$. — Ce sel, qui est d'un beau vert émeraude se dépose lorsque sa solution est soumise à l'évaporation spontanée au-dessous de 15°. Il cristallise en prismes orthorhombiques. Il est isomorphe avec le sulfate de magnésie. Il existe un autre sulfate de nickel qui renferme $6H^2O$. Ce dernier sel est dimorphe. Lorsqu'il se dépose entre 20 et 30° il cristallise en octaèdres à base carrée ; mais lorsqu'on fait cristalliser sa solution entre 50 et 70°, on obtient des prismes orthorhombiques, isomorphes avec les sulfates correspondants de magnésium, de zinc, de cobalt.

Le sulfate de nickel se dissout dans 3 fois son poids d'eau à 10°.

Caractères des sels de nickel. — Les sels de nickel hydratés ou en solution, sont d'un beau vert émeraude. Anhydres, ils sont jaunes.

L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas, la solution étant acide. Le sulfure d'ammonium y fait naître un précipité noir.

La potasse et le carbonate de potassium y forment des précipités vert pomme.

L'ammoniaque donne, dans les solutions neutres, un précipité vert d'hydrate de nickel, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque en formant une liqueur bleue.

MANGANÈSE

Mn = 55

Ce métal a été obtenu sous forme d'une masse cohérente, très-
; par réduction du carbonate manganeux ou de l'oxyde rouge

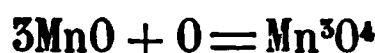
ganèse au moyen du charbon ou du sucre, à une tempéra-
trêmement élevée. Cette réduction se fait dans un creuset
ıx vive. (H. Deville.)
anganèse est d'un gris blanchâtre et presque aussi infusible
ılatine. Sa densité est d'environ 7,2. Sa poudre décompose
ìde.

OXYDES DE MANGANÈSE.

anganèse est très-oxydable et forme avec l'oxygène 6 combi-
, savoir :

L'oxyde manganeux.	MnO
L'oxyde rouge de manganèse	Mn^3O^4
L'oxyde manganique.	Mn^2O^3
Le bioxyde ou peroxyde de manganèse.	MnO^2
L'anhydride manganique.	MnO^3
L'anhydride permanganique.	Mn^2O^7

de manganeux prend naissance lorsqu'on chauffe fortement
ınate manganeux dans un courant de gaz hydrogène. Du gaz
que se dégage et il reste une poudre verte. C'est l'oxyde
ıeux. Il prend feu au contact d'un corps incandescent et se
it en une poudre rouge brun qui est l'*oxyde rouge de man-*



$$3MnO + O = Mn^3O^4$$

ernier corps se forme aussi par la calcination du bioxyde de
ıèse (p. 53). Il est analogue à l'oxyde magnétique de fer.
ıstitue le minéral qu'on nomme *hausmannite.*
ıde manganique Mn^2O^3 se rencontre dans la nature à l'état
isé. C'est la *braunite.* Il est isomorphe avec l'alumine et le
xyde de fer.

BIOXYDE DE MANGANÈSE.

(PEROXYDE DE MANGANÈSE.)



MnO^2

ırps important se rencontre abondamment dans la nature : il
ue le *pyrolusite.* On l'obtient pur et anhydre en exposant une
n concentrée d'azotate manganeux à des températures s'éle-
aduellement jusqu'à 155°. Il se dégage des vapeurs nitre

et il se dépose une masse d'un brun noir brillant qui est le bioxyde.



$$(AzO^3)^2Mn = MnO^2 + 2AzO^2$$

Chauffé au rouge, il perd le tiers de son oxygène et se convertit en oxyde rouge (page 55). Lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré, il perd la moitié de son oxygène et se convertit en sulfate manganeux.



$$MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + H^2O + O$$

Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlore, de l'eau et du chlorure manganeux (page 112).

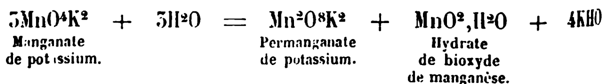
Il se forme un hydrate de bioxyde de manganèse lorsqu'on dirige du chlore, en excès, dans de l'eau, tenant en suspension de l'hydrate ou du carbonate manganeux. L'hydrate de bioxyde de manganèse est une poudre d'un brun foncé.

On fait un grand usage du bioxyde de manganèse, pour la préparation de l'oxygène et du chlore. Dans les verreries, on l'emploie pour décolorer le verre noirci par des matières charbonneuses.

ACIDE MANGANIQUE.

Lorsqu'on chauffe au creuset d'argent du bioxyde de manganèse avec de la potasse caustique et qu'on reprend la masse calcinée et refroidie par l'eau, celle-ci dissout du manganate de potassium. On obtient ainsi une liqueur vert foncé qui, évaporée dans le vide, laisse une masse cristalline. On dépose ces cristaux sur une plaque de porcelaine dégourdie qui s'imprègne d'une eau mère alcaline. Il reste des aiguilles vertes de manganate de potassium MnO^4K^2. Ce sel est isomorphe avec le sulfate SO^4K^2.

Soumise à l'ébullition, la solution verte se colore en rouge et laisse déposer des flocons bruns d'hydrate de peroxyde de manganèse. La liqueur rouge est une solution de permanganate de potassium ; ce sel se forme aux dépens du manganate qui se dédouble en hydrate de bioxyde, potasse caustique et permanganate.



$$3MnO^4K^2 + 3H^2O = Mn^2O^8K^2 + MnO^2,H^2O + 4KHO$$

Manganate de potassium. — Permanganate de potassium. — Hydrate de bioxyde de manganèse.

Un dédoublement analogue a lieu lorsqu'on ajoute un acide à la

ution verte du manganate : il se forme un sel manganeux et de cide permanganique qui colore la liqueur en rouge.

ACIDE PERMANGANIQUE.

e permanganate de potassium $Mn^2O^8K^2$ que nous venons de ntionner est un sel très-important. Pour le préparer, on introduit s un creuset de fer 5 parties de potasse caustique, avec une ite quantité d'eau, puis un mélange de 3 parties $\frac{1}{2}$ de chlorate potassium et de 4 parties de peroxyde de manganèse finement vérisé. On chauffe, en remuant continuellement, jusqu'à ce que nasse soit sèche et que la température se soit élevée au rouge cur. Après le refroidissement, on pulvérise le produit et on l'in- luit dans 200 parties d'eau bouillante. Quand la liqueur a pris teinte pourpre, on la laisse reposer, on la décante et, après oir neutralisée par l'acide azotique très-étendu, on l'évapore à douce chaleur. Par le refroidissement elle laisse déposer des taux que l'on fait sécher sur une brique.

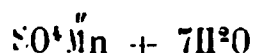
e permanganate de potassium cristallise en aiguilles presque res et à reflets métalliques. Il se dissout dans 15 à 16 parties d'eau de. La solution est d'un pourpre magnifique et intense.

xpériences. Qu'on verse dans cette liqueur pourpre une solution cide sulfureux. Elle se décolore à l'instant et ne renferme plus du sulfate de potassium et du sulfate de manganèse.

u'on dépose sur du papier une goutte de la solution de perman- ate ; celle-ci se décolore et l'on voit apparaître une tache brune ydrate de bioxyde de manganèse.

es expériences mettent en évidence les propriétés oxydantes du manganate. Dans la première, c'est l'acide sulfureux qui est dé ; dans la seconde, c'est le papier dont le charbon et l'hydro- e s'emparent de l'oxygène du permanganate, qui se trouve ré- t en bioxyde.

SULFATE MANGANEUX.



$SO^4\overset{\prime\prime}{Mn} + 7H^2O$

On peut préparer ce sel en dissolvant du carbonate manganeux s l'acide sulfurique. La solution rose, convenablement concen- e, laisse déposer *entre 0 et 6°* des prismes clinorhombiques

isomorphes avec le vitriol vert, et renfermant comme lui 7 molé-
cules d'eau de cristallisation.

Entre 7° et 20° le sulfate manganeux cristallise avec 5 molécules d'eau, comme le sulfate cuivrique (vitriol bleu), avec lequel il est alors isomorphe.

Enfin, entre 20 et 30° il se dépose sous forme de prismes clino-rhombiques (d'après M. Marignac), qui ne renferment que 4 molécules d'eau.

Tous ces cristaux sont roses, et ils le sont d'autant plus qu'ils renferment une plus grande quantité d'eau de cristallisation. Ils sont très-solubles dans l'eau.

CARBONATE MANGANEUX.



$CO^3\dot{M}n$

Pour obtenir ce sel, on peut tirer parti des résidus de la pré-ration du chlore. On dessèche ceux-ci, sans les filtrer, dans u capsule de porcelaine, en remuant fréquemment, puis on calcine l résidu, en présence d'un excès de peroxyde de manganèse. Le chlo-rure ferrique, mêlé au chlorure manganeux, est décomposé pendant cette opération, ou se volatilise. Il reste de l'oxyde ferrique mêlé l'oxyde de manganèse en excès. Le chlorure manganeux résiste. (l'extrait en reprenant le tout par l'eau bouillante. On obtient ain une solution rose qui renferme souvent une petite quantité de chl rure de cobalt. On précipite ce dernier à l'état de sulfure, en ajou tant petit à petit une solution de sulfure de sodium. Dès que le pré cipité, qui était d'abord noirâtre, commence à prendre une teint couleur de chair, on filtre, et on précipite la liqueur filtrée par l carbonate de sodium.

Le carbonate de manganèse constitue une poudre blanche légè-rement rose. Chauffé au contact de l'air, il abandonne son acide carbonique et se convertit en oxyde rouge de manganèse.

Caractères des sels de manganèse. — Les sels manganeux sont incolores ou légèrement rosés. Leurs solutions ne sont point précipitées par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'ammonium les précipite en couleur de chair, le carbonate sodique en blanc sale. La potasse y produit un précipité d'un blanc sale d'hydrate man-ganeux, qui brunit rapidement en absorbant l'oxygène de l'air. Chauffés au chalumeau avec une petite quantité de potasse caustique

nitrate potassique, les sels de manganèse donnent une masse
dissout dans l'eau avec une couleur verte (manganate).

CHROME

Cr = 53,5

nétal a été découvert, en 1797, par Vauquelin, dans un mi-
qu'on nommait autrefois *plomb rouge de Sibérie*, et qui est du
ate de plomb. Il forme un des éléments du fer chromé, com-
on d'oxyde de chrome et de protoxyde de fer, Cr^2O^3,FeO, qui
pond à l'oxyde magnétique de fer, Fe^2O^3,FeO.
I. Deville a isolé ce métal en calcinant l'oxyde de chrome avec
irbon et de l'huile de lin dans des creusets de chaux et de
on. Ainsi préparé, le chrome forme des grains métalliques
ris blanc, cassants, aussi durs que le corindon, d'une densité

nétal ne s'oxyde pas à l'air, à la température ordinaire. Au
il se convertit en oxyde Cr^2O^3. Projeté sur du chlorate de
ium en fusion, il brûle avec une flamme blanche éclatante
convertit en chromate. Il brûle de même dans le chlore et se
orme en chlorure violet. Il se dissout dans l'acide chlorhy-
, avec dégagement d'hydrogène.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

connaît deux combinaisons bien définies de chrome et d'oxy-
l'oxyde vert de chrome Cr^2O^3 et l'anhydride chromique CrO^3.
xyde de chrome est une poudre verte. On l'obtient en cal-
t le chromate mercureux.



$$2(CrO^4Hg^2) = 4Hg + Cr^2O^3 + O^3$$

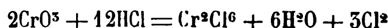
autre procédé consiste à chauffer, dans un creuset, un mé-
intime de 2 parties de bichromate de potassium avec un peu
le 1 partie de fleur de soufre. Après le refroidissement, on
la masse par l'eau, qui dissout du sulfate de potassium et
de l'oxyde de chrome.
Fremy l'a obtenu, sous forme de petits cristaux, en dirigeant
ourant de chlore sur du chromate de potassium, chauffé au
, et en épuisant par l'eau la masse refroidie.

L'oxyde de chrome est indécomposable par la chaleur; il ne fond qu'au feu de forge. Il forme avec l'eau plusieurs hydrates. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution verte de chlorure chromique, il se précipite des flocons verts, qui sont un hydrate chromique : ils se dissolvent dans les acides et dans la potasse.

L'anhydride chromique CrO^3 se présente en aiguilles d'un rouge foncé. On le prépare en ajoutant peu à peu, à une solution saturée à froid de bichromate de potassium, 1 fois $\frac{1}{2}$ son volume d'acide sulfurique.

L'anhydride chromique, mis en liberté, se sépare en cristaux, qu'on laisse égoutter et qu'on dissout ensuite dans une petite quantité d'eau tiède.

Il est déliquescent. Sa solution aqueuse est d'un jaune brun foncé. C'est un oxydant très-énergique. L'acide chlorhydrique le convertit en chlorure chromique, avec dégagement de chlore.



$$2CrO^3 + 12HCl = Cr^2Cl^6 + 6H^2O + 3Cl^2$$

Expérience. Si l'on ajoute à une solution d'acide chromique une solution concentrée d'acide sulfureux, la liqueur se colore immédiatement en vert, par suite de la formation d'un sulfate chromique.

Chromates. — On connaît un certain nombre de chromates : les plus importants sont ceux de potassium et de plomb.

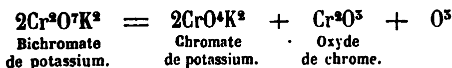
Le *chromate neutre de potassium* CrO^4K^2 cristallise en prismes orthorhombiques, d'un jaune citron. Il est isomorphe avec le sulfate de potassium SO^4K^2. Il est très-soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune intense. Tel est son pouvoir colorant que 1 partie de chromate produit une coloration sensible dans 40,000 parties d'eau.

Le *bichromate de potassium* $Cr^2O^7K^2$ se prépare en chauffant au rouge deux parties de fer chromé avec 1 partie de nitre. On reprend la masse calcinée par l'eau, qui dissout du chromate neutre. On ajoute à la solution de l'acide acétique. Celui-ci précipite la silice provenant du creuset et entrée en solution sous forme de silicate, et, enlevant au chromate la moitié du potassium, le convertit en bichromate. Ce dernier se dépose par l'évaporation.

Le bichromate de potassium est un beau sel coloré en rouge orangé. Il cristallise en tables quadrangulaires, dérivées d'un prisme *dissymétrique*.

Il se dissout dans 8 à 10 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

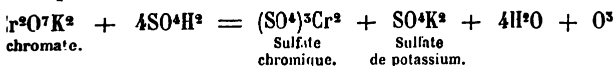
Une forte chaleur le décompose en chromate neutre, oxyde de irome et oxygène.



$$2Cr^2O^7K^2 = 2CrO^4K^2 + Cr^2O^3 + O^3$$

Bichromate de potassium. Chromate de potassium. Oxyde de chrome.

Chauffée avec de l'acide sulfurique, il se convertit, en perdant l'oxygène, en sulfate chromique, qui reste mélangé avec du sul- e de potassium.



$$Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 4H^2O + O^3$$

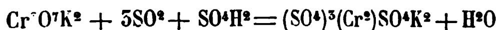
chromate. Sulfate chromique. Sulfate de potassium.

e résidu, étant repris par l'eau, donne une solution verte, qui se déposer, par l'évaporation, de beaux cristaux octaédriques, n noir violet, qui sont l'alun de chrome (page 359).



$$(SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 24H^2O$$

'acide sulfureux réduit à froid le bichromate de potassium en ınant de même de l'alun de chrome, si l'on a soin d'ajouter de ide sulfurique



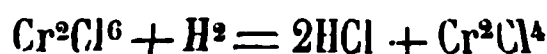
$$Cr^2O^7K^2 + 3SO^2 + SO^4H^2 = (SO^4)^3(Cr^2)SO^4K^2 + H^2O$$

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE.

On en connaît plusieurs.

La plus importante est le chlorure violet Cr^2Cl^6, qui correspond chlorure d'aluminium et au chlorure ferrique. On l'obtient en rigeant un courant de chlore sur un mélange intime et parfaitement sec d'oxyde de chrome et de charbon, qu'on chauffe au rouge ns un tube de porcelaine : il se dégage de l'oxyde de carbone, et chlorure de chrome se sublime dans la partie extérieure du tube, us forme de paillettes brillantes, fleur de pêcher.

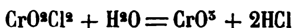
Ces cristaux sont presque insolubles dans l'eau froide et ne se ssolvent que lentement dans l'eau bouillante. L'hydrogène les réduit au rouge avec dégagement d'acide chlorhydrique et les convertit n chlorure Cr^2Cl^4, qui cristallise en paillettes blanches. (Peligot.)



$$Cr^2Cl^6 + H^2 = 2HCl + Cr^2Cl^4$$

Expérience. Qu'on ajoute une très-petite quantité de chloru Cr^2Cl^4 à de l'eau chaude tenant en suspension du chlorure vic Cr^2Cl^6, ce dernier se dissoudra à l'instant en formant une solut verte.

On connaît un *anhydride chlorochromique* CrO^2Cl^2. Pour l'obte on chauffe un mélange préalablement fondu de sel marin et de chromate de potassium avec de l'acide sulfurique : il se dégag vapeurs rouges, abondantes, qui se condensent sous forme liquide rouge de sang. Ce corps bout à 116°,8. Sa densité est à 1,920 à 25°. (Thorpe.) Mis en contact avec de l'eau, il form l'acide chlorhydrique et de l'anhydride chromique.



$$CrO^2Cl^2 + H^2O = CrO^3 + 2HCl$$

BISMUTH

Bi = 210

Extraction. — Ce métal se rencontre à l'état natif dan gangue quartzeuse. Pour l'extraire, il suffit de chauffer le mi dans des tuyaux de tôle ou de fonte, disposés dans un four su une direction inclinée. Le bismuth fond et s'écoule par un verture pratiquée à l'extrémité inférieure.

Le bismuth du commerce n'est jamais pur. Il renferme que traces d'autres métaux, presque toujours de l'arsenic, quelqu du soufre.

Pour l'en débarrasser, on le réduit en poudre ; on le mêle le $\frac{1}{20}$ de son poids d'azotate de potassium et l'on chauffe au dans un creuset de terre. Les métaux étrangers, plus oxydable le bismuth, se transforment en oxydes, l'arsenic en arséniate, soufre en sulfate. Au besoin, on répète ce traitement une sec fois.

Propriétés. — Le bismuth est un métal d'un blanc gris, o un reflet jaunâtre. Il présente une cassure cristalline, lamell Sa densité est égale à 9,83. Il fond à 264°. Par le refroidisse il cristallise. On l'obtient en beaux cristaux, en laissant ef lentement quelques kilogrammes de bismuth, perçant croûte solide, qui se forme à la surface, et laissant s'écoul demeuré liquide. L'intérieur du vase présente alors de magni trémies pyramidales, offrant les teintes irisées les plus vives

staux sont des rhomboèdres. Leur surface est recouverte d'une nce pellicule d'oxyde, qui donne lieu aux jeux de lumière des les de savon.

e bismuth augmente de volume en se solidifiant. Au rouge blanc, e volatilise. Il est inaltérable à l'air; à la température ordire. Chauffé au rouge, il attire l'oxygène et brûle en formant de yde bismuthique. Son meilleur dissolvant est l'acide azotique, qui onvertit en azotate.

es divers composés du bismuth offrent la plus grande analogie ceux de l'antimoine, à côté duquel ce métal doit être rangé, s la famille de corps comprenant l'azote, le phosphore, l'aric, l'antimoine, le bismuth.

'analogie de l'antimoine et du bismuth se révèle notamment s les composés suivants :

$BiCl^3$ Trichlorure de bismuth.	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine.
Bi^2O^3 Oxyde bismuthique.	Sb^2O^3 Oxyde antimonieux.
Bi^2O^5 Anhydride bismuthique.	Sb^2O^5 Anhydride antomonique.
Bi^2O^4 Bismuthate de bismuth.	Sb^2O^4 Antimoniate d'antimoine.
Bi^2S^3 Sulfure de bismuth.	Sb^2S^3 Sulfure d'antimoine.

Le bismuth se rapproche d'ailleurs des métaux proprement dits, seulement par ses propriétés, mais encore par la faculté qu'il ède de former des sels définis. Il est triatomique dans ses comisons les plus importantes : l'oxyde, le chlorure, l'azotate.

OXYDE BISMUTHIQUE.



Bi^2O^3

n obtient ce corps en décomposant l'azotate par la chaleur. C'est poudre d'un jaune paille, fusible à la chaleur rouge et donnant, le froidissement, une masse vitreuse d'un jaune foncé. Il atcreusets de terre encore plus facilement que la litharge. obtient un oxyde de bismuth hydraté en traitant l'azotate ou us-azotate par la potasse ou l'ammoniaque. C'est une poudre

blanche, insoluble dans un excès d'alcali, et qui, soumise à l'ébu lition dans la potasse, se convertit en oxyde anhydre cristallin.

CHLORURE BISMUTHIQUE.



$$\overset{'''}{Bi}Cl^3$$

Le bismuth, très-divisé, brûle dans le chlore et se transform chlorure. Pour préparer ce dernier, on dirige un courant de cl sec dans une cornue de verre, dans laquelle on a fondu du muth. Le chlorure distille et se concrète dans le récipient en masse cristalline, fusible, déliquescente, qu'on désignait aut sous le nom de *beurre de bismuth*. On peut obtenir un chloru bismuth cristallisé et hydraté, en évaporant une dissoluti bismuth dans l'eau régale.

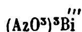
Le chlorure de bismuth se dissout dans l'eau chargée d chlorhydrique, mais se décompose lorsqu'on le traite par l'eau il est converti, dans ce cas, en oxychlorure, qui se précipit la forme d'une poudre blanche, ténue, en même temps qu forme de l'acide chlorhydrique.



$$2BiCl^3 + 2H^2O = 2BiOCl + 4HCl$$

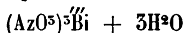
L'oxychlorure de bismuth est connu sous le nom de bla perle. Il renferme BiOCl.

AZOTATE DE BISMUTH.



$$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi}$$

Le bismuth se dissout facilement dans l'acide azotique; la tion concentrée laisse déposer de gros prismes à 4 pans. Ces taux sont incolores et déliquescents. Ils renferment :



$$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi} + 3H^2O$$

Il sont très-solubles dans l'eau acidulée d'acide azotique.

Expérience. Je verse une solution acide d'azotate bismuthique un grand excès d'eau. Il se forme un précipité blanc, pulvéru dont la quantité augmente, si l'on ajoute peu à peu de l'ammoni très-étendue à la liqueur, de manière à neutraliser une part l'acide azotique devenu libre.

Ce précipité, très-employé en médecine, était connu autr

ıs le nom de ***magistère de bismuth***. Sa composition est générale-
nt exprimée par la formule :



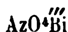
$$AzO^4Bi + H^2O = AzO^3(BiO)' + H^2O$$

C'est de l'azotate de bismuthyle, c'est-à-dire de l'acide azotique O^3H dans lequel l'atome d'hydrogène basique est remplacé par le ·pe BiO. Ce groupe est monoatomique, par la raison que l'oxygène ·mique neutralise 2 des atomicités du bismuth triatomique.
On peut aussi envisager le sous-azotate de bismuth comme un ·vé de l'acide orthoazotique AzO^4H^3, correspondant à l'acide phos- ·rique PhO^4H^3 (page 203).



AzO^4H^3

Acide orthoazotique.



$AzO^4\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$

Sous-azotate de bismuth.

L'eau bouillante enlève encore de l'acide azotique au magistère ·ismuth. La poudre blanche qui reste constitue le *blanc de fard*.
·aractères des solutions de bismuth. — Additionnées d'une ·de quantité d'eau, elles donnent des précipités blancs de sous- ·. — L'hydrogène sulfuré et les sulfures solubles y forment un ·ipité brun noir de sulfure de bismuth, insoluble dans un excès ·lfure d'ammonium. — Les alcalis caustiques et les carbonates ·ins donnent un précipité blanc, insoluble dans un excès de ·tif.
·es solutions de bismuth ne sont précipitées ni par l'acide sul- ·ique, ni par l'acide chlorhydrique.
·hauffés au chalumeau, dans la flamme réductrice, avec du car- ·ate de sodium, les composés de bismuth donnent un globule ·allique très-cassant après le refroidissement.

ÉTAIN

$Sn = 118$

·tat naturel et extraction. — Le seul minerai d'étain que exploite est le bioxyde (*cassitérite*). On le rencontre en filons ·s les terrains les plus anciens, ou disséminé dans les sables pro- ·nt de leur désagrégation. Les principales mines d'étain sont ·es aux Indes, dans la presqu'île de Malacca et dans l'île de ·a, en Angleterre et en Saxe.
·minerai d'étain est généralement mêlé à divers minéraux denses,

tels que sulfures et sulfo-arséniures de fer, sulfures de c
plomb. Après l'avoir bocardé et lavé pour entraîner les n
terreux plus légers, on le grille. On oxyde ainsi et l'on dés
sulfures et sulfo-arsén
produit grillé et bocard
mis à un second lavag
traîne les oxydes légei
sant la cassitérite. C
oxyde est chauffé ave
bon dans un four
(*fig.* 108), sorte de four
matique terminé, à s
férieure, par un creu
métal se rassemble. C
de l'air par une tuyè
forme de l'oxyde de c
réduit l'oxyde stanniq
se rassemble dans le
là on le fait passer da
sin I, où on l'agite av

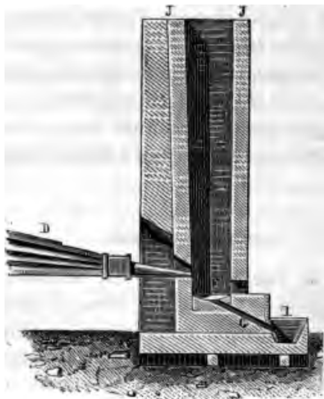


Fig. 108.

tons de bois vert. La vapeur d'eau et les gaz provenant
bonisation du bois contribuent à agiter la masse fondue
ner à la surface les matières étrangères ou crasses, qu'
Le métal est ensuite coulé dans des moules.

Ainsi obtenu, il est généralement allié à de petites qu
cuivre, de fer, de plomb, d'antimoine, d'arsenic. Pour l
on le chauffe lentement sur la sole inclinée d'un fournea
bère. L'étain pur fond le premier et s'écoule au dehors du
tandis que les alliages d'étain moins fusibles restent su
Ce mode d'affinage se nomme *liquation.*

Propriétés. — L'étain pur est un métal blanc qui se
de l'argent par sa couleur et son éclat. Il fond à 228°. P
froidissement lent, il cristallise. On obtient aussi des crista
en précipitant ce métal par voie galvanique. Ces cristau
tiennent au type du prisme à base carrée (Miller.) Leur d
égale à 7,178. Celle du métal fondu et refroidi lente
de 7,373. (H. Deville.)

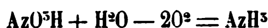
L'étain est ductile et malléable. Lorsqu'on plie un saumo
on entend un bruit particulier qu'on nomme le *cri* de l'ét

se conserve sans altération à l'air. Fondu, il se recouvre d'une pellicule grisâtre d'oxyde.

hlorhydrique concentré dissout l'étain, avec dégagement e. L'action est rapide lorsqu'on chauffe.

ce. Si l'on verse de l'acide azotique ordinaire sur de grenailles, une action très-vive se manifeste immédiate- iin se convertit en une poudre blanche de bioxyde, et il les torrents de vapeurs rouges.

ndu d'eau, le même acide attaque l'étain presque sans t de gaz. La liqueur renferme, au bout de quelque temps, quantité d'azotate stanneux et de l'azotate d'ammoniaque. que se forme ici par suite de la réduction simultanée de l'acide azotique par l'étain.



$$AzO^3H + H^2O - 2O^2 = AzH^3$$

n chauffe l'étain avec une solution concentrée de potasse e, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un stannate

de l'étain. — L'étain entre dans la composition des n s'en sert pour la fabrication de plats, de couverts et de minces dont on entoure divers objets de consommation, chocolat.

e des ustensiles de cuisine en métal consiste à les recou- mince couche d'étain. Celle-ci est destinée à protéger le e fer contre l'action dissolvante des acides qui entrent nposition de certains aliments. Pour étamer ces objets, nce par en décaper la surface en les frottant avec du n les trempe ensuite dans un bain d'étain. Après avoir :ès de métal, on les frotte avec des étoupes ou des linges de sel ammoniac.

nc est de la tôle recouverte d'une mince couche d'étain. iquer, on commence par décaper la feuille de tôle, en la dans de l'acide sulfurique étendu, qui enlève l'oxyde; on suite avec du sable, puis on la plonge successivement n de suif fondu, et dans un bain d'étain recouvert d'une suif. Elle se couvre ainsi d'une couche d'étain. Au con- , l'étain est entré en combinaison, formant un véritable ui-ci est recouvert par une couche d'étain pur.

n lave la *surface du fer*-blanc avec un mélange d'acide

chlorhydrique et d'acide azotique, on dissout la couche superficiell d'étain, et on met à nu l'alliage cristallisé d'étain et de fer. C'est c qu'on nomme le *moiré métallique.*

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ÉTAIN.

L'étain forme avec l'oxygène deux oxydes, savoir :

L'oxyde stanneux.	SnO
L'anhydride stannique.	SnO^2

Le premier est peu important. On l'obtient en précipitant une s lution de chlorure stanneux par la potasse et en faisant bouil Le précipité blanc d'hydrate stanneux, d'abord formé, se conve par l'ébullition en une poudre noire cristalline d'oxyde stanne Lorsqu'on chauffe cette substance à 250°, elle décrépite, augme de volume et se convertit en une poudre d'un brun olive, qui co stitue une modification dimorphe de l'oxyde noir.

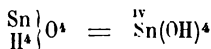
ANHYDRIDE STANNIQUE.



SnO^2

Ce corps se rencontre dans la nature. Il forme de beaux crista durs, transparents, bruns ou d'un brun jaunâtre, et apparten au type du prisme à base carrée.

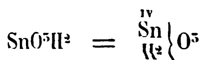
La poudre blanche qu'on obtient en traitant le métal par l'aci azotique est un hydrate stannique qui joue le rôle d'acide et q M. Fremy a nommé acide métastannique. Il lui attribue la comp sition $5(SnO^4H^4)$. Ce serait un polymère de l'acide stannique norma



$$\left.\begin{matrix} Sn \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^4 = \overset{\text{IV}}{Sn}(OH)^4$$

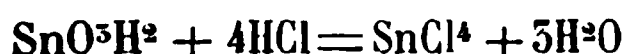
Chauffé à 100°, cet hydrate perd la moitié de son eau ; il en per le reste lorsqu'on le chauffe au rouge, et se convertit en anhydride stannique.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse de chlorure stannique, on obtient un précipité blanc gélatineux qui constitue un hydrate.



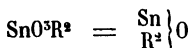
$$SnO^3H^2 = \left.\begin{matrix} \overset{\text{IV}}{Sn} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$$

t l'acide stannique de M. Fremy. Ce corps se dissout facile- dans l'acide chlorhydrique, et la solution se comporte comme olution aqueuse de tétrachlorure d'étain.



$$SnO^3H^2 + 4HCl = SnCl^4 + 3H^2O$$

combine avec les bases pour former des stannates dont la com- on générale est exprimée par la formule



$$SnO^3R^2 = \begin{matrix} Sn \\ R^2 \end{matrix} \Big\} O$$

qu'on chauffe à 140°, ou même lorsqu'on le dessèche longtemps le vide, il devient insoluble dans les acides.

SULFURES D'ÉTAIN.

n en connaît deux, savoir : un protosulfure SnS et un bisulfure ². On obtient le premier en calcinant l'étain en limaille avec de leur de soufre. Comme le produit renferme encore un excès ain, il est nécessaire de le chauffer avec une nouvelle quantité oufre. C'est une masse cristalline d'un gris de plomb.

e bisulfure d'étain ou sulfure stannique se prépare par le pro- é suivant : on forme un amalgame de 12 parties d'étain et de arties de mercure ; on le pulvérise et on mélange la poudre avec arties de fleurs de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On in- luit ce mélange dans un matras en verre vert qu'on chauffe gra- llement, dans un bain de sable, au rouge obscur. Du soufre, du ammoniac, du sulfure de mercure et du chlorure stanneux ment se condenser sur la voûte du matras, dont l'intérieur se ive rempli d'une masse jaune cristalline de bisulfure d'étain. La sence du sel ammoniac et du mercure, qui se volatilisent dans te opération, empêche une élévation de température qui décom- ait le bisulfure d'étain. Celui-ci se trouve entraîné et se condense paillettes dorées, brillantes, un peu grasses au toucher. Ce corps connu sous le nom d'*or mussif*. Il se décompose au rouge en tosulfure d'étain et en soufre. On s'en sert pour enduire les ssins des machines électriques.

CHLORURE STANNEUX (BICHLORURE D'ÉTAIN).


$SnCl^2$

On prépare ce composé à l'état anhydre en chauffant de l dans du gaz chlorhydrique. Il se dégage de l'hydrogène, et il une masse blanche ou grisâtre, presque transparente, d'un a gras, fusible à 250°. C'est le chlorure stanneux.

En dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique concent chaud, évaporant la solution limpide et laissant refroidir, o tient de beaux prismes transparents qui renferment $SnCl^2$ + C'est le sel d'étain du commerce.

Les cristaux de chlorure stanneux se dissolvent dans une quantité d'eau en formant une liqueur limpide. Traités pa grande quantité d'eau, ils donnent une liqueur trouble qui en suspension une petite quantité d'un oxychlorure blanc. I gène de l'air dissous dans l'eau joue un rôle dans cette déc sition du chlorure stanneux. Il enlève à celui-ci une porti métal, et il se forme une quantité correspondante de chl stannique (tétrachlorure).

Le chlorure stanneux réduit un grand nombre de composé génés ou chlorurés. Il décompose les sels d'argent et de me en mettant le métal en liberté. Il décolore instantanément la tion pourpre de permanganate de potassium.

Expérience. J'ajoute une solution de chlorure stanneux solution de sublimé corrosif (chlorure mercurique) : il se immédiatement un précipité blanc de calomel (chlorure m reux). En ajoutant un excès de chlorure stanneux, on peut e tout le chlore au chlorure mercureux lui-même, et il reste u cipité gris de mercure métallique.

En teinture, on emploie le chlorure stanneux comme mo

CHLORURE STANNIQUE (TÉTRACHLORURE D'ÉTAIN).


$SnCl^4$

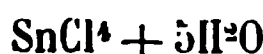
Expérience. Qu'on laisse tomber dans un flacon rempli de c pur de l'étain réduit en lames très-minces ; aussitôt le métal flamme et se convertit, en présence d'un excès de chlore, en rure stannique anhydre.

lernier est liquide et répand à l'air d'abondantes fumées es. On le nommait autrefois *liqueur fumante de Libavius.*

r le préparer, on fait arriver un courant de chlore sec sur placé dans une petite cornue. Celle-ci est munie d'un récioù le tétrachlorure anhydre se rassemble sous la forme d'un e jaune.

l'obtient incolore en le rectifiant sur une petite quantité de ıre qui lui enlève l'excès de chlore.

tétrachlorure d'étain bout à 120°. Sa densité est égale à 2,28. ju'on y laisse tomber une petite quantité d'eau, il l'absorbe sifflement, et il se forme un dépôt cristallin de tétrachlorure ıique hydraté



$$SnCl^4 + 5H^2O$$

ı peut obtenir ces cristaux en dissolvant l'étain dans l'eau réet en évaporant la solution, ou encore en dirigeant un courant llore dans une solution de chlorure stanneux et en concentrant ueur.

cristaux de chlorure stannique hydraté se dissolvent dans ı en formant une solution limpide.

aractères des solutions stanneuses. — Elles sont précipien brun par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium; écipité se dissout dans un grand excès du dernier réactif.

ı potasse y forme un précipité blanc qui se dissout dans un d excès de réactif.

ammoniaque les précipite en blanc ; mais le précipité ne se out pas dans un excès d'ammoniaque.

ıns une solution de sublimé corrosif (chlorure mercurique), un s de chlorure stanneux donne un précipité gris de mercure allique.

e chlorure d'or donne, dans les solutions stanneuses étendues, précipité pourpre (pourpre de Cassius).

aractères des solutions stanniques. — L'hydrogène sulé et le sulfure d'ammonium y forment un précipité jaune qui se out dans un grand excès du dernier réactif. La potasse, la soude 'ammoniaque y forment un précipité blanc qui disparaît dans excès de réactif.

e chlorure d'or ne précipite pas les solutions stanniques.

Jne lame *de fer ou de zinc précipite* l'étain des solutions stan-

neuses ou stanniques sous forme de paillettes grises qui pr
l'éclat metallique sous le brunissoir.

PLOMB

Pb = 207

Traitement des minerais de plomb. — Les mine
plomb qu'on exploite sont le carbonate et surtout le sulfure
sous le nom de galène.

Le traitement du carbonate est simple. On le chauffe
charbon dans un four à manche (voy. page 376) : le plom
se rassemble dans le creuset.

Pour extraire le plomb de la galène, on peut suivre d
thodes. L'une d'elles consiste à fondre la galène avec du fe
de fer grenaillée). Il se forme du sulfure de fer et du plo
entrent en fusion l'un et l'autre, et se séparent par suite d
férence de leurs densités, le plomb étant plus dense de be
C'est la *méthode par réduction.* On l'emploie pour le traiten
minerais impurs à gangue siliceuse.

L'autre méthode, qu'on nomme *méthode par réaction*, co
griller préalablement la galène, de manière à la transform
tiellement en oxyde et en sulfate : on donne ensuite un co
après avoir bouché les ouvertures du fourneau. Le sulfure
réagit alors sur l'oxyde et sur le sulfate ; il se dégage du g
reux et il se forme du plomb métallique qu'on nomme *plomb*

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$$

$$PbS + SO^4Pb = 2Pb + 2SO^2$$

L'opération s'exécute dans un four à réverbère dont la c
représentée figure 109.

Le minerai est étendu en couches minces sur la sole E, e
au rouge sombre; le foyer est en A, l'air arrive par les ou
latérales D. On les bouche, dès qu'on juge, à l'aspect de l
que le grillage est assez avancé. On chauffe alors fortement

Indépendamment de la portion du sulfure de plomb q
sur l'oxyde et sur le sulfate, il y en a toujours un excès q
qu'on donne le coup de feu, fond et se sépare à l'état d
plombeuse. Celle-ci rentre dans le travail ou est l'objet d'un

par la méthode

ur que le plomb

uivre.

lques usines on

de charbon

e formés.

ment du plomb argentifère

rs traitements

petites quantités d'argent.

hodes

consistent à

lation

nt de la coupelle.

e par voie

lomb et d'argent

our cela

ment

ui se

ec une

ure

ir

on

ore

, détermine

alliages de plomb et d'argent ainsi obtenus, soumis eux-mêm plusieurs fusions et cristallisations successives, donnent un al de plus en plus riche en argent.

Cet alliage ainsi *concentré* est soumis à la *coupellation*. Cette ration consiste à fondre le plomb dans un four à réverbère (*fig.*



Fig. 110.

dont la sole présente la forme d'une calotte sphérique, coupelle. Un couvercle en tôle G, qu'on abaisse à volonté voûte du four. Quand le plomb est fondu, on fait arriver du bain métallique un fort courant d'air par les tuyères convertit en oxyde qui fond et, poussé par le vent de la coule sans cesse de la coupelle par une échancrure. Celle tiquée dans la paroi, au niveau du métal fondu : on la en plus à mesure que ce niveau s'abaisse. L'argent q oxydable se concentre dans la coupelle, tandis que le p miné. Au moment où les dernières parties de ce métal ne reste à la surface de l'argent en fusion qu'une min litharge fondue, qui, venant à se déchirer tout à cou

ante du métal. Le moment où apparaît ce phénomène, ne l'*éclair*, marque la fin de l'opération.
le plomb, qui se forme d'abord dans la coupellation du ivre, porte le nom d'*abstrich*. Il est noir et renferme en- rgent ainsi que du cuivre et de l'antimoine. (Berthier.) i s'écoule après l'abstrich est la *litharge*.
étés du plomb. — Le plomb est d'un gris bleuâtre et l'un certain éclat lorsque sa surface vient d'être mise à e plus mou et le moins tenace de tous les métaux usuels. e couper au couteau ; l'ongle le raye assez facilement. Il se duire en feuilles minces, mais passe difficilement à la densité est égale à 11,363. (H. Deville.) Il fond entre 326 et se volatilise sensiblement au rouge blanc. On l'obtient is cristallisé en octaèdres réguliers, lorsqu'on laisse re- ntement une grande masse de plomb fondu et qu'on dé- partie demeurée liquide.
face brillante du plomb se ternit à l'air. Fondu, il attire nt l'oxygène et se couvre d'une pellicule d'oxyde qui se rme, par l'action prolongée de la chaleur, en une poussière ui est le *massicot*.
ntact de l'eau aérée, le plomb absorbe l'oxygène et l'acide que, et se recouvre d'une mince couche de carbonate. Ce ique la présence de quelques traces de plomb dans l'eau tombée sur des gouttières ou conservée dans des réservoirs b.
sence dans l'eau de petites quantités de chlorures ou de empêche cette oxydation. Aussi, le plomb est-il à peine atta- les eaux de source et de rivière, que l'on conduit et dis- ans danger, dans des tuyaux de ce métal.
mb est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique concen- uillant. L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas ; con- t bouillant, il le convertit en sulfate, avec dégagement de reux. L'acide azotique l'attaque à la température ordinaire out, avec dégagement de vapeurs rouges et formation d'a-

mb et ses composés sont toxiques. Ses effets sur l'économie festent surtout par l'absorption longtemps continuée de ites quantités de ce métal. Leur accumulation dans l'éco- roduit un empoisonnement chronique qui se manifeste

diverses formes; la plus connue est la *colique saturnine* ou coli *des peintres*. Les plombiers, étameurs, potiers de terre, les peint broyeurs de couleurs, les ouvriers employés à la fabrication miniun, de la céruse, etc., sont exposés à ces empoisonnem chroniques.

Usages du plomb. — On se sert de ce métal pour la fabric tion des petits projectiles (plomb de chasse, etc.), pour la conf tion de tuyaux servant à la conduite du gaz et de l'eau. Réduit laines, il est employé pour les gouttières et pour les couvertures nos maisons, pour le doublage de cuves ou réservoirs. La tôle tre pée dans un bain de plomb se revêt d'une couche de ce mét prend le nom de tôle plombée. Le plomb entre dans la composi des caractères d'imprimerie, de la soudure des plombiers, etc.

PROTOXYDE DE PLOMB.

PbO



Le massicot et la litharge, dont nous avons indiqué le mode formation, constituent le protoxyde de plomb.

Le massicot est une poudre jaune amorphe. La litharge est paillettes d'un jaune rougeâtre, cristallines. C'est de l'oxyde de plom qui est devenu cristallin par la fusion et le refroidissement. On le rencontre quelquefois sous forme d'octaèdres à base rhombe. (Mitscherlich.)

L'oxyde de plomb fond au rouge. Fondu, il absorbe de l'oxygène qu'il dissout et qu'il abandonne en se solidifiant. (F. Le Blanc.)

On ne peut le fondre dans un creuset de terre sans attaquer et quelquefois percer celui-ci, circonstance qui est due à la formation d'un silicate de plomb très-fusible.

L'oxyde de plomb est réduit très-facilement par l'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone.

Il est très-légèrement soluble dans l'eau et possède une réaction alcaline assez prononcée pour ramener au bleu le papier de tournesol faiblement rougi.

Lorsqu'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque à la solution d'un sel plombique, on obtient un précipité blanc qui est un hydrate plombique. Cet hydrate se dissout dans un excès de potasse. L'eau de chaux dissout pareillement l'oxyde de plomb. Ces solutions alcalines sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré.

a litharge sert à la fabrication de l'acétate de plomb, et partant la céruse. On s'en sert pour rendre l'huile de lin siccative. Elle re dans la préparation de divers emplâtres et de diverses ma-es colorantes (jaune de Cassel, page 389).

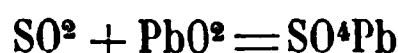
BIOXYDE DE PLOMB.


PbO^2

n obtient ce corps en épuisant le minium ou oxyde de plomb rmédiaire, par de l'acide azotique étendu. Il reste une poudre ne qu'on lave à l'eau bouillante. C'est le bioxyde de plomb. Il insoluble dans l'eau. Il se décompose facilement par la chaleur perdant la moitié de son oxygène et en se transformant en oxyde mbique. C'est un oxydant très-énergique.

Lorsqu'on le triture vivement avec une petite quantité de soufre, nflamme celui-ci.

Expériences. 1° J'introduis du bioxyde de plomb dans une éprouvette remplie de gaz sulfureux : celui-ci est absorbé aussitôt, avec mation de sulfate plombique.


$$SO^2 + PbO^2 = SO^4Pb$$

2° En versant de l'acide chlorhydrique sur du peroxyde de plomb, constate immédiatement un dégagement de chlore, et il se forme 1 chlorure de plomb.


$$PbO^2 + 4HCl = PbCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$$

Le bioxyde de plomb peut former de véritables sels en s'unissant ax alcalis. M. Fremy a décrit un plombate de potassium PbO^3K^2 -$3H^2O$ qui cristallise en cubes et qui se forme lorsqu'on chauffe oucement, au creuset d'argent, du bioxyde de plomb avec une so-ıtion très-concentrée de potasse.

OXYDE DE PLOMB INTERMÉDIAIRE, MINIUM.

On prépare cet oxyde en chauffant du massicot dans des fours, à ıne température qui ne doit pas dépasser 300°. Dans ces conditions, l'oxyde plombique absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en une belle poudre rouge qui est le *minium*. On désigne sous le

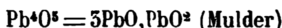
mine orange le minium obtenu en chauffant la céruse ou carbonate de plomb au contact de l'air.

Le minium représente une combinaison d'oxyde et de bioxyde de plomb. Sa composition est variable, suivant que le grillage a été plus ou moins prolongé. Ordinairement elle répond à la formule :



$$Pb^3O^4 = 2PbO,PbO^2 \text{ (Jacquelain)}$$

Quelquefois le minium renferme moins d'oxygène et possède la composition



$$Pb^4O^5 = 3PbO,PbO^2 \text{ (Mulder)}$$

On a trouvé dans les fissures d'un four à minium des cristaux rouges offrant cette dernière composition.

Le minium est doué d'une belle couleur rouge écarlate qui devient beaucoup plus foncée à chaud. Au rouge, il abandonne de l'oxygène et se convertit en oxyde plombique.

Expérience. En arrosant du minium avec de l'acide azotique, on voit disparaître sa belle couleur rouge, qui fait place à une couleur brune. L'acide azotique s'est emparé de l'oxyde plombique pour former un azotate, et a laissé le bioxyde brun.

On se sert du minium pour colorer la cire à cacheter et les papiers de tenture. Il est employé pour la fabrication du cristal. Ce dernier doit sa fusibilité, sa transparence parfaite et son pouvoir réfringent à un silicate plombique. Mêlé à l'oxyde stannique, le minium sert à préparer l'émail des faïences (page 340).

Pour luter les joints des chaudières à vapeur, on emploie un mélange de minium et de céruse, délayé dans une petite quantité d'huile.

SULFURE DE PLOMB.



PbS

La galène ou sulfure de plomb se présente dans la nature en beaux cristaux cubiques d'un gris bleuâtre, doués de l'éclat métallique ; leur densité est égale à 7,58. La galène fond au rouge. Chauffée au contact de l'air, elle se convertit en oxyde et en sulfate. On sait qu'il peut se former du plomb métallique par la réaction d'un excès de sulfure sur les composés oxydés du plomb (p. 382). L'acide azotique fumant convertit à chaud le sulfure de plomb en sul-

tie. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le convertit en chlorure, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La galène sert dans les arts pour le vernissage des poteries communes. On applique à la surface des vases, préalablement séchés, un mélange de galène (alquifoux) et de bouse de vache qu'on délaye dans de l'eau.

Ces poteries sont, en général, cuites à une température peu élevée, de telle sorte que le sulfure de plomb, dont la bouse de vache pour but d'empêcher l'oxydation, fond et s'étale à la surface, formant après refroidissement un vernis de couleur foncée. Néanmoins, il se forme toujours une certaine quantité d'oxyde par oxydation de la galène.

Lorsque la cuisson se fait à une température plus élevée, cet oxyde forme un silicate fusible qui recouvre la poterie. Ce vernis qui est souvent coloré en vert par de l'oxyde de cuivre, est attaqué par le vinaigre qui dissout de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cuivre. De là l'insalubrité de ces poteries vernissées.

CHLORURE DE PLOMB.


$PbCl^2$

On obtient ce corps à l'état de poudre blanche, cristalline, en chauffant la litharge avec de l'acide chlorhydrique. Il se dépose, sous forme d'un épais précipité blanc, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution concentrée d'acétate ou d'azotate de plomb. Il est, en effet, peu soluble dans l'eau, car il faut 135 parties d'eau à 12°,5 et 33 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie de chlorure de plomb. On l'obtient cristallisé en longues aiguilles par le refroidissement d'une solution saturée à l'ébullition.

Le chlorure de plomb fond au-dessous de la chaleur rouge et se prend, par le refroidissement, en une masse demi-transparente, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de plomb corné.

Le *jaune minéral*, le *jaune de Turner*, le *jaune de Cassel*, qui sont employés en peinture, sont des oxychlorures de plomb, combinaisons d'oxyde et de chlorure, en proportions variables.

IODURE DE PLOMB.

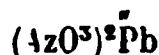

PbI^2

En versant une solution d'iodure de potassium dans une solution

d'acétate de plomb, on obtient un beau précipité jaune d'iodure de plomb.

Ce corps fond, à une température élevée, en un liquide rouge-brun. Il exige, pour se dissoudre, 1235 parties d'eau froide et 194 parties d'eau bouillante. Par le refroidissement de la solution saturée à chaud, il se dépose en paillettes hexagonales, d'un jaune d'or, douées d'un éclat magnifique.

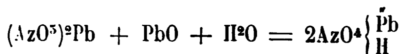
AZOTATE DE PLOMB.



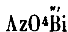
Pour préparer ce corps, on dissout la litharge dans l'acide azotique étendu. Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, il se dépose en octaèdres réguliers, blancs, anhydres. Ces cristaux décrépitent lorsqu'on les chauffe. Ils se dissolvent dans 7 fois leur poids d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

Au rouge, ce sel se décompose en peroxyde d'azote, oxygène et oxyde de plomb (page 160). Il forme avec l'oxyde de plomb diverses combinaisons basiques.

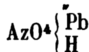
Lorsqu'on fait bouillir l'azotate de plomb avec une quantité équivalente d'oxyde plombique, on obtient, par le refroidissement de la solution filtrée, un dépôt cristallin, qui est un azotate bibasique $(AzO^3)^2Pb + PbO + H^2O$. (Pelouze.) On pourrait considérer ce sel comme dérivant d'un acide orthoazotique $AzO^4H^3 = AzO^3H + H^2O$ (voy. page 203). En effet,



Cet azotate de plomb basique correspond à l'azotate de bismuth basique (page 375)



Sous-azotate de bismuth.



Sous-azotate de plomb.

Lorsqu'on fait bouillir une solution d'azotate de plomb avec des lames minces de plomb, celles-ci se dissolvent, et la liqueur se colore en jaune. Il se forme, dans ces conditions, des azotites de plomb basiques, qui sont solubles. La liqueur filtrée laisse déposer

r le refroidissement des cristaux jaunes, dont la composition est riable. Par une ébullition prolongée, on obtient un azotite quaibasique $AzO^2Pb + 3PbO + H^2O$. La solution de ce dernier, décomsée par le gaz carbonique, donne l'azotite neutre $(AzO^2)^2Pb + H^2O$, stallisable en longs prismes jaunes (Peligot) ou en lames jaunes. ievreul.)

SULFATE DE PLOMB.



SO^4Pb

Ce sel se rencontre, dans la nature, à l'état cristallisé. On peut préparer, par double décomposition, en précipitant la solution m sel de plomb soluble, tel que l'azotate ou l'acétate, par l'acide lfurique ou par la solution d'un sulfate. C'est une poudre blanche, ioluble dans l'eau.

A une température élevée, le sulfate de plomb fond sans se décpposer. Le charbon le réduit facilement et le transforme en sul:e, en métal ou en oxyde, suivant les proportions employées. uffé brusquement avec un excès de charbon, il donne du sulfure



$$SO^4Pb + C^2 = 2CO^2 + PbS$$

En diminuant la proportion de charbon, on peut obtenir un réu de plomb métallique ou même d'oxyde de plomb



$$SO^4Pb + C = CO^2 + SO^2 + Pb$$



$$2SO^4Pb + C = CO^2 + 2SO^2 + 2PbO$$

Le fer et le zinc, mis en contact avec du sulfate de plomb délayé ns l'eau, en séparent du plomb métallique.

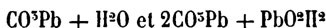
CARBONATE DE PLOMB.



CO^3Pb

On rencontre, dans la nature, du carbonate de plomb cristallisé. n peut obtenir ce sel artificiellement, sous forme d'une poudre lanche, amorphe, en précipitant un sel de plomb soluble par un xcès de carbonate alcalin.

On désigne sous le nom de *céruse* ou de *blanc de plomb* un carbnate de plomb hydraté et quelquefois basique,



$$CO^3Pb + H^2O \text{ et } 2CO^3Pb + PbO^2H^2$$

dont on fait grand usage dans la peinture à l'huile, préparée par divers procédés, dont le plus ancien e le nom de *procédé hollandais*. Il consiste à exposer plomb à une atmos de vapeurs acétique gaz carbonique. Pour troduit des lames (*fig.* 111), roulées en des pots de terre A. térieur desquels se t gre. Les lames rep rebords B, au-dessou place du vinaigre d rieure. Les pots s d'un disque de plo

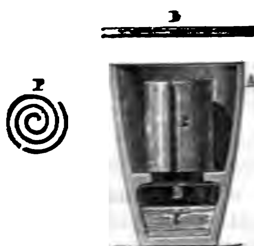


Fig. 111.

ferme incomplétement. On dispose une rangée de une grande caisse, sur du fumier de cheval, on l planches, puis d'une couche de fumier, sur laquel nouvelle série de pots, et ainsi de suite. La fermenta donne lieu à une élévation de température de 30° à gagement de gaz carbonique. D'autre part, l'oxygène venant, le plomb est attaqué par l'acide acétique, et i surface du métal, de l'acétate de plomb basique, qu décomposé par l'acide carbonique, de telle sorte qu recouvre peu à peu d'une couche de carbonate.

Thenard a indiqué un autre procédé pour la pr céruse. On dissout la litharge dans une solution d'ac et on dirige un courant de gaz carbonique à travers sous-acétate de plomb ainsi formé. Il se précipite d plomb, et de l'acétate neutre est régénéré ; celui-ci de nouveau en acétate basique. Le produit ainsi ol nom de *céruse de Clichy*.

Au reste, on peut se contenter, comme on le fait d'exposer à un courant de gaz carbonique, produit pa du charbon, de la litharge mouillée avec une petite c acétique ou d'une dissolution d'acétate de plomb ne tion de l'acétate basique et sa décomposition par le se font ici sur place et continuent jusqu'à ce que to soit transformée en carbonate.

a céruse de Clichy est plus blanche, mais moins opaque que la se hollandaise, qui *couvre* mieux, en général.

CHROMATE DE PLOMB.



$CrO^4\ddot{P}b$

e sel existe à l'état cristallisé dans la nature ; il constitue le *ib rouge de Sibérie*. On le prépare par double décomposition, nêlant des solutions de chromate de potassium et d'acétate de nb. On obtient ainsi un précipité jaune, qui est employé en ture sous le nom de *jaune de chrome*.

e chromate de plomb fond à la chaleur rouge ; au rouge blanc, il l environ 4 pour 100 d'oxygène. Il est facilement réduit par le bon et l'hydrogène. Insoluble dans l'eau, il se dissout complé-ent dans la potasse caustique.

aractères des sels de plomb. — Les sels de plomb solubles èdent une saveur sucrée. Leurs solutions sont précipitées en par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium.

i potasse et la soude les précipitent en blanc, et le précipité se ut dans un grand excès de réactif.

ammoniaque y forme un précipité blanc, qui ne se dissout pas s un excès de réactif.

acide sulfurique donne un précipité blanc dans les solutions ibiques même très-étendues.

acide chlorhydrique y forme un précipité blanc de chlorure, s ce précipité ne se produit pas dans les solutions étendues.

e chromate de potassium y forme un précipité jaune, soluble s la potasse caustique.

hauffé au chalumeau, sur un morceau de charbon, avec du car-ate de sodium, les sels de plomb donnent, dans la flamme réduc-e, un globule de plomb métallique, qui se laisse aplatir sous le teau, après le refroidissement.

CUIVRE

$Cu = 63,5$

tat naturel. — Le cuivre se rencontre, à l'état natif, tantôt tallisé en octaèdres *réguliers*, tantôt en amas. On le trouve en

core à l'état d'oxyde cuivreux Cu^2O, d'oxyde cuivrique CuO, de carbonate cuivrique CO^3Cu; mais ses minerais les plus abondants et les plus exploités sont le sulfure cuivreux Cu^2S (chalkosine) et les sulfures doubles de cuivre et de fer Cu^2S,Fe^2S^3, qu'on désigne sous le nom de *pyrites cuivreuses.*

On exploite encore, sous le nom de *cuivre gris*, divers minéraux qui renferment du sulfure cuivreux, combiné à du sulfure d'antimoine et d'arsenic, et dans lesquels le cuivre peut être remplacé en partie par le fer, le zinc, l'argent, le mercure.

Traitement des minerais de cuivre. — 1° Le cuivre s'extrait aisément de l'oxyde cuivreux ou du carbonate cuivrique. On fond ces minerais avec du charbon dans des fours à cuve. Les mines de Chessy, près Lyon, renfermaient autrefois une veine, aujourd'hui presque épuisée, d'oxyde cuivreux, qu'on réduisait par ce procédé.

2° La pyrite cuivreuse, qui est souvent mélangée à du sulfure

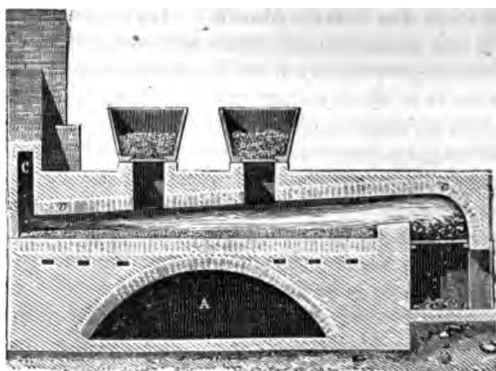


Fig. 112.

cuivreux, exige un traitement plus compliqué. Il s'agit d'en séparer le soufre et le fer. Pour cela, on commence par soumettre le minerai à un grillage incomplet. Cette opération s'exécute dans un four à réverbère (*fig.* 112). La flamme du foyer lèche la voûte surbaissée du four *vv*. L'ouverture de la cheminée est en C. Le fourneau est chargé de minerai par les auges en fer, placées à la partie supérieure.

Ce premier grillage a pour effet de chasser une partie du soufre. Les sulfures de fer et de cuivre se convertissent partiellement en

des et en sulfates. Il reste un excès de sulfure. Le minerai, inplétement grillé, est alors soumis à une fusion en présence de ·ières siliceuses. On y ajoute ordinairement les scories provenant grillage de la matte (voir plus loin), et quelquefois du spath r, dans le but de rendre le laitier plus fusible. Cette opération :écute dans des fours à manche, ou même dans des fours à rébère, disposés d'une manière particulière. En présence du sul-e de fer non attaqué, l'oxyde cuivrique, formé pendant le gril-e, se convertit en sulfure de cuivre et en oxyde de fer. Celui-ci ait à la silice, ainsi que celui qui provient du grillage, tous deux enés à l'état de protoxyde par les gaz réducteurs du foyer. Il se ne ainsi du silicate ferreux, qui constitue un laitier très-fusible dessous duquel se rassemble un sulfure de cuivre beaucoup ins riche en sulfure de fer que la pyrite primitive : ce produit la *matte*.

l s'agit maintenant d'enlever le soufre qui a été laissé jusque-là nme agent de concentration. Pour cela on casse la matte et on la met à des grillages répétés, qui ont pour but d'oxyder une noue partie du soufre et ce qui reste de fer. On fond ensuite de nouu avec des matières siliceuses et des scories riches en oxyde de vre et provenant du raffinage du cuivre noir. On obtient ainsi silicate ferreux sous forme de laitier, et une masse métallique fermant de 90 à 94 p. 100 de cuivre encore allié à du fer, du plomb, l'arsenic, du soufre, etc. Ce produit constitue le *cuivre noir*.

Raffinage du cuivre noir. — Cette opération s'exécute en fondant nétal impur dans un four à réverbère : l'oxygène de l'air se porte le cuivre pour former de l'oxyde, et celui-ci est réduit peu à ı par les métaux étrangers et par le soufre que la masse de cuivre ferme encore : ces oxydes se séparent, sous forme de scories et crasses, qu'on enlève. Le cuivre, rassemblé dans une cavité cylrique creusée dans le fourneau, se solidifie lorsque l'ouvrier ıjette de l'eau froide à la surface du métal fondu, et est enlevé ıs forme de disques auxquels on donne le nom de *cuivre rosette*. ısi obtenu, ce cuivre est cassant, propriété qu'il doit principaleınt au protoxyde dont il est encore imprégné.

On le fond finalement sous une couche de charbon, en ayant soin l'agiter avec une branche de bois vert.

On obtient ainsi le cuivre rouge ductile.

Le procédé que *nous venons de* décrire est usité en Angleterre.

En Suède et en Allemagne, la nature des opérations et la forme d fourneau sont sensiblement différentes. A Mansfield, en Prusse, o exploite des pyrites cuivreuses disséminées en petits cristaux dans l schiste argileux imprégné de bitume. Après une série de grillages de fusions, on obtient un cuivre noir assez riche en argent po que ce métal puisse être extrait avec avantage.

Pour cela on emploie la méthode dite de *liquation*. Le cuivre a gentifère est fondu avec du plomb et l'alliage liquide est soumis un refroidissement lent Le cuivre se solidifie le premier, allié à u petite quantité de plomb, tandis que le reste du plomb, retena presque tout l'argent, demeure l quide. Un second procédé consi à transformer l'alliage de plomb de cuivre argentifère en disqu (*fig.* 113), et à réchauffer ceux très-lentement. Dès que la tempé ture est assez élevée, le plomb coul entraînant tout l'argent. Le cuiv reste, allié à une certaine quanti de plomb. On le raffine en le fo dant dans un four à cuve, sous le vent d'une tuyère. Le plom et le fer s'oxydent avec une partie de cuivre, et ces oxydes so enlevés sous forme de scories. Le cuivre pur reste et est conve en *rosette*. Quant au plomb argentifère, on le soumet à la coup lation (page 384).

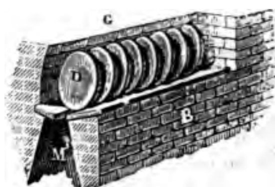


Fig. 113.

On nomme *cuivre de cément* du cuivre précipité d'une soluti de sulfate de cuivre par le fer métallique. Il est très-pur.

Propriétés du cuivre. — Ce métal possède une couleur roug caractéristique, que tout le monde connaît. Frotté, il exhale u odeur particulière, désagréable. Il cristallise en cubes par fusio Par voie galvanique, on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres rég liers. Il fond vers 1100°.

Sa densité varie entre 8,85 et 8,95. Il est très-malléable, trè ductile, très-tenace.

On parvient à le volatiliser à la chaleur du chalumeau à gaz hy drogène et oxygène.

Dans l'air sec, il se maintient sans altération à la température ordinaire : mais il absorbe l'oxygène en présence de l'humidité et du gaz carbonique. Il se forme alors, à la surface du métal, des tr

vertes qui constituent un hydrocarbonate de cuivre ; c'est le
ıit désigné communément sous le nom de *vert-de-gris*.
ıne température élevée, le cuivre absorbe l'oxygène avec avi-
ɜt se convertit en oxyde cuivrique noir, si l'oxygène est en excès.
le cas contraire, il se forme de l'oxyde cuivreux rouge. L'oxy-
n est favorisée par l'état de division du métal.

périence. Je projette sur un têt à rôtir, médiocrement chauffé,
ıivre pulvérulent, provenant de la décomposition de l'acétate
ıivre. En approchant du métal un charbon allumé, de manière
hauffer en un point, je vois se former là une tache noire
de, qui s'étend rapidement par suite des progrès de l'oxydation.
présence des acides ou de l'ammoniaque, le cuivre attire l'oxy-
rapidement à la température ordinaire.

périence. Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit de
noniaque et de la tournure de cuivre, et l'on agite vivement.
ıueur ammoniacale se colore en bleu. Si l'on débouche ensuite
con sous l'eau, on voit celle-ci remonter, parce qu'il s'est fait
de par suite de l'absorption de l'oxygène. La liqueur bleue
en dissolution de l'oxyde de cuivre ammoniacal et de l'azotite
ıivre. (Schœnbein, Peligot.)

tte liqueur est capable de dissoudre le coton et la charpie, qui
ıituent de la cellulose presque pure. (Schweizer.)

auffé avec de l'acide sulfurique concentré, le cuivre se conver-
ı sulfate avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide azotique,
e étendu, le dissout aisément avec formation d'azotate et déga-
ent de bioxyde d'azote (page 157). L'acide chlorhydrique bouil-
l'attaque très-lentement, avec dégagement d'hydrogène et
ation de chlorure cuivreux (page 399).

ıages. — Le cuivre est très-employé pour la fabrication des
dières, alambics, ustensiles de cuisine. Les feuilles de cuivre
ent pour le doublage des navires, quelquefois pour la couver-
des maisons. Ce métal entre dans la composition des alliages
lus importants : laiton (cuivre et zinc), bronze (cuivre et étain),
lechort (cuivre, zinc, nickel) (voyez page 251).

OXYDE CUIVREUX.



ı le trouve dans la nature, tantôt en masses vitreuses, tantôt
ı forme de beaux octaèdres réguliers rouges.

On l'obtient ordinairement par la voie humide en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre avec du sucre : il se précipite une poudre cristalline d'un rouge vif, qui est l'oxyde cuivreux anhydre. Chauffé au contact de l'air, cet oxyde absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde cuivrique.

Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution de chlorure cuivreux, il se forme un précipité jaune qui est un hydrate cuivreux.

L'oxyde cuivreux est employé pour colorer le verre en rouge.

OXYDE CUIVRIQUE.



CuO

Deux procédés sont usités pour la préparation de ce corps important : calcination du cuivre à l'air ; calcination de l'azotate cuivrique. Le premier fournit un oxyde noir, grenu, compacte ; le second, une poudre fine d'un noir foncé.

L'oxyde cuivrique est réduit facilement par le charbon et par l'hydrogène, avec formation de gaz carbonique ou d'eau.

Il forme avec l'eau un hydrate $CuO^2H^2 = CuO,H^2O$, qui se précipite sous forme d'un magma épais, bleu clair, lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution cuivrique. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, cet hydrate se convertit en oxyde anhydre brun. Dans les laboratoires, on fait un grand usage de l'oxyde cuivrique pour l'analyse des matières organiques. On s'en sert dans l'industrie pour colorer le verre, auquel il donne une teinte verte.

SULFURES DE CUIVRE.

Ils sont au nombre de deux et correspondent aux oxydes. Le sulfure cuivreux Cu^2S se trouve dans la nature, sous forme de cristaux d'un gris d'acier, fusibles, et qui se laissent couper au couteau.

Le sulfure cuivrique CuS se forme, par voie humide, lorsqu'on précipite la solution d'un sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré. Soumis à une forte calcination, il perd du soufre et se transforme en sulfure cuivreux.

Expérience. Dans un ballon renfermant du soufre en ébullition, laisse tomber de la limaille de cuivre. Il se manifeste une vive ndescence, due à la combinaison du cuivre avec le soufre.

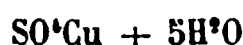
CHLORURES DE CUIVRE.

ɔur préparer le *chlorure cuivreux* Cu^2Cl^2, on fait bouillir du rre en tournure avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant, de ıps en temps, une petite quantité d'acide azotique. L'eau régale née convertit le cuivre en chlorure cuivrique, qui est réduit par :cès de cuivre, au sein de la liqueur bouillante. On obtient, dans conditions, une liqueur brune qui, par une ébullition prolongée, ıt devenir presque incolore. C'est une solution de chlorure cuiux dans l'acide chlorhydrique, qu'il est nécessaire de maintenir excès. En ajoutant de l'eau à cette liqueur, on obtient un préci- : blanc, cristallin, de chlorure cuivreux. Celui-ci est insoluble s l'eau. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant une liqueur se maintient incolore en vase clos en présence d'un excès de rre, mais qui se colore en bleu à l'air en attirant l'oxygène

'xpérience. J'introduis du chlorure cuivreux dissous dans l'acide ırhydrique dans un tube rempli d'oxyde de carbone et placé sur uve à mercure. Je bouche avec le pouce l'orifice du tube, j'agite ment et je reporte le tube sur le mercure. En débouchant, je celui-ci s'élancer jusqu'au sommet : l'oxyde de carbone a été ırbé par le chlorure cuivreux. La même expérience peut être : avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

ɜ *chlorure cuivrique* $CuCl^2$ s'obtient en dissolvant l'oxyde de re dans l'acide chlorhydrique, ou le cuivre dans l'eau régale. ɔbtient une solution verte qui laisse déposer, après concentra-, de beaux prismes rhomboïdaux d'un vert bleuâtre, renferıt 2 molécules d'eau de cristallisation.

SULFATE DE CUIVRE.



$SO^4Cu + 5H^2O$

'réparation. — 1° Ce sel est le *vitriol bleu* ou *couperose bleue* anciens chimistes. Il est le produit de diverses opérations inıtrielles, telles que le grillage des minerais sulfurés de cuivre, la :omposition par le cuivre du sulfate d'argent qui résulte de l'afage de l'or, c'est-à-dire du traitement par l'acide sulfurique des ınnaies d'argent renfermant de l'or.

Le sulfate de cuivre, qui provient du grillage des minerais de cui-

vre, renferme souvent des quantités plus ou moins considérables de sulfate ferreux. Les deux sels cristallisent ensemble, sous forme de prismes clinorhombiques, renfermant 7 molécules d'eau de cristallisation. On nomme ce mélange *vitriol de Salzbourg*.

2° Au lieu de griller les pyrites cuivreuses, on peut oxyder le sulfure de cuivre produit artificiellement. Pour cela on se sert de plaques de cuivre hors d'usage, qu'on mouille et qu'on saupoudre de fleur de soufre. On les chauffe ensuite dans un four : il se forme du sulfure de cuivre, qui se change en sulfate par l'action oxydante de l'air appelé dans le four. On plonge les plaques encore chaudes dans de l'eau, qui dissout le sulfate de cuivre. On recommence la même série d'opérations avec le cuivre qui reste, jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en sulfate.

3° Le procédé le plus simple pour la préparation du sulfate cuivrique consiste à chauffer des rognures de cuivre avec de l'acide sulfurique : il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du sulfate de cuivre. Dans les arts, cette opération s'exécute dans des cuves en bois doublées de plomb, et chauffées par la vapeur d'eau.

Propriétés. — Le sulfate de cuivre cristallise en parallélipipèdes, appartenant au système du prisme dissymétrique. Ces cristaux sont d'un beau bleu : ils renferment 5 molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air sec, ils s'effleurissent à la surface. Chauffés à 100°, ils perdent 4 molécules d'eau ; la cinquième ne se dégage qu'à 243°. Le sel anhydre est blanc. A une forte chaleur rouge, le sulfate cuivrique se décompose en oxyde cuivrique, gaz sulfureux et oxygène.

Le sulfate de cuivre se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution concentrée est d'un bleu pur. Il est insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès à une solution de sulfate cuivrique, on obtient une belle liqueur d'un bleu foncé, connue sous le nom d'*eau céleste*. Elle renferme un sulfate de cuivre ammoniacal $SO^4Cu + 4AzH^3 + H^2O$. Ce sel se sépare sous forme de cristaux d'un bleu foncé, si l'on ajoute de l'alcool à la solution aqueuse.

On connaît plusieurs sulfates de cuivre basiques, qui représentent des combinaisons de sulfate cuivrique et d'hydrate cuivrique. L'un d'eux s'obtient sous forme d'une poudre verte lorsqu'on fait digérer une solution de sulfate cuivrique avec de l'hydrate cuivri-

écipités bleuâtres qu'on obtient en ajoutant de la po-
antité insuffisante, à une solution de sulfate cuivrique,
fates basiques.

— Le sulfate de cuivre est employé comme caustique
ement des maladies des yeux. Dans les arts, il sert pour
on des *cendres bleues*, mélange de sulfate de chaux et
uivrique, que l'on obtient en décomposant le sulfate de
n lait de chaux.

ı grand usage du sulfate de cuivre en teinture, parti-
pour la teinture en noir sur laine et sur soie. En agri-
'en sert pour le chaulage du blé.

CARBONATES DE CUIVRE.

t à froid des solutions de carbonate de sodium et de
uivre, on obtient un précipité vert bleuâtre, en même
u gaz carbonique devient libre. Ce précipité devient vert
ges à l'eau chaude. On le désigne sous le nom de vert
peut l'envisager comme une combinaison d'une molé-
onate de cuivre avec une molécule d'hydrate de cuivre,



$$CO^3Cu + CuO^2H^2$$

lable combinaison existe dans la nature et constitue la

ıl se présente en masses concrétionnées vertes. Taillé et
des veines de nuances différentes, et est employé pour
ı de divers objets d'ornements, tels que vases, coupes, etc.
ou *bleu de montagne*, qui cristallise en prismes clino-
, d'un beau bleu, peut être envisagée comme une com-
2 molécules de carbonate cuivrique et d'une molécule



$$2CO^3Cu + CuO^2H^2$$

a reproduit artificiellement l'azurite en laissant pendant
n contact, dans des tubes scellés à la lampe, une solu-
te cuivrique avec du carbonate de chaux.

ALLIAGES DE CUIVRE.

forme plusieurs alliages très-importants. Le loi

un alliage de cuivre et de zinc, renfermant des proportions variables de ce dernier métal, ordinairement 1/3 de zinc sur 2/3 de cuivre. Le laiton renferme souvent une petite proportion d'étain et même de plomb.

Le *bronze* ou l'*airain* constitue un alliage de cuivre et d'étain. (Voy. pour la composition des principales espèces de bronze le tableau de la page 251.) Tandis que le laiton est malléable et ductile, le bronze est au contraire cassant lorsqu'il s'est refroidi lentement. Mais, chose curieuse, il devient malléable par la trempe, c'est-à-dire lorsqu'il est plongé dans l'eau froide après avoir été chauffé au rouge.

Parmi les autres alliages de cuivre, signalons encore le *maillechort* dont on fait des couverts. Il renferme 25 p. de zinc, 25 p. de nickel sur 50 p. de cuivre.

Caractères des sels cuivriques. — Ils sont bleus ou [illegible] Leurs solutions précipitent en brun noir par l'hydrogène su[illegible] par le sulfure d'ammonium. Un excès de ce dernier réactif [illegible] sout pas le précipité.

La potasse y forme un précipité épais d'un bleu clair, ins[illegible] dans un excès de réactif. L'ammoniaque y forme d'abord un pré[illegible]pité bleu clair, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque avec une riche couleur bleu de ciel.

Le ferrocyanure de potassium donne, dans les sels cuivriques, même très-étendus, un précipité brun marron.

Lorsqu'on verse une solution d'arsénite de potassium dans une solution de sulfate cuivrique, on obtient un précipité vert d'arsénite cuivrique. C'est le *vert de Scheele.*

Une lame de fer qu'on plonge dans une solution cuivrique se couvre à l'instant d'une pellicule de cuivre métallique.

MERCURE

Hg = 200

État naturel et extraction. — Le mercure se rencontre dans la nature à l'état natif et surtout à l'état de combinaison avec le soufre. Le sulfure de mercure ou cinabre naturel constitue le principal minerai de mercure. On le trouve dans différentes localités de l'Europe et de l'Amérique, principalement à Almaden, en Espagne; [illegible]*ria*, en Illyrie; à Saint-José, en Californie.

ınt de ce minerai est très-simple. Il consiste à griller
ɜ des fours particuliers et au milieu d'un courant d'air.
:yde et passe à l'état de gaz sulfureux, le mercure de-
l prend la forme de vapeur et est conduit, avec les
ıbustion, soit dans des chambres de condensation,
ıngues rangées d'allonges où le mercure se condense.
əscription sommaire des procédés que l'on suit à Al-
ria.
4 représente les fours AB, employés à Almaden, avec



Fig. 114.

ɔûte chargée de minerai. La vapeur de mercure passe
ındense dans une série d'*aludels* emboîtés les uns
ɜ et disposés sur deux plans inclinés ***a b***, ***b c***. Le mer-
se réunit dans une rigole en ***b***, et est recueilli dans
e gaz sulfureux, qui entraîne encore des vapeurs mer-
end dans une chambre de condensation C, puis des-
l où il se refroidit au contact d'une cuve remplie
cette chambre, la condensation des vapeurs mercu-

ɔ représente les fours à plusieurs étages ***aa***, ***bb***, ***cc***,
ɜ de condensation CC, que l'on emploie à Idria.
ı réduire le cinabre par le fer ou par la chaux.
· le métal ainsi obtenu, on le filtre à travers des
ou des peaux de chamois. On le transporte ordinai-
ɜs *bouteilles en fer forgé*.

Le mercure du commerce est presque toujours allié à quantités d'autres métaux, tels que le plomb, l'étain, le bismuth. A l'état impur, il ne présente pas une surface a lante que lorsqu'il est pur; de plus, il ne coule pas aussi f et ses gouttelettes s'allongent en pointe ; il fait la queue, dit. Pour le purifier, on le distille, opération qui exige précautions, et que l'on effectue ordinairement dans les en fer forgé qui servent à transporter le mercure.

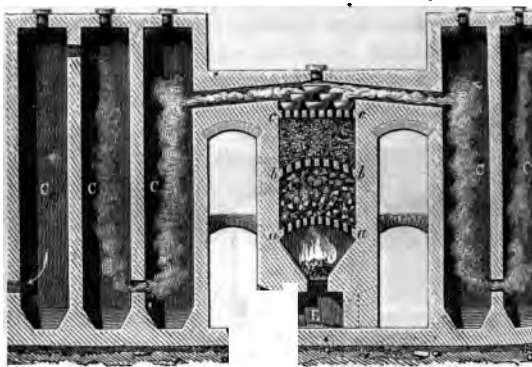


Fig. 115.

On peut aussi purifier le mercure en le faisant digére quelques jours, avec le trentième de son poids environ d tique du commerce, étendu de son poids d'eau ; on déca la liqueur aqueuse, et on lave le mercure, d'abord à l'e acidulée d'acide azotique, puis à l'eau pure, et on le fail

Dans cette opération, l'acide azotique enlève les mét gers, plus oxydables que le mercure, et qui déplacent c sa solution dans l'acide azotique.

Propriétés du mercure. — Il est liquide et se — 40°. Le mercure solidifié à cette basse température es et présente une densité de 14,4. La densité du mercure égale à 13,595. Il bout à 350° du thermomètre à air. Sa incolore et possède une densité de 6,976.

Il est inaltérable au contact de l'air, à la température

il absorbe l'oxygène lentement et se convertit en une poudre que les anciens nommaient *précipité per se*, et qui est l'oxyde ·ique.

ıercure se combine avec le chlore, le brome et l'iode, à la ·ature ordinaire. Il s'unit au soufre à une douce chaleur.

ide chlorhydrique ne l'attaque pas. L'acide azotique étendu out à froid, en formant de l'azotate mercureux. A chaud, le re se dissout dans l'acide azotique, en formant de l'azotate rique, avec dégagement de vapeurs rouges.

OXYDES DE MERCURE.

n connaît deux, un oxyde mercureux Hg^2O, et un oxyde mer- **e HgO.**

préparer le premier, on fait digérer du calomel ou chlo- **ercureux** avec de la potasse caustique; on obtient une poudre **Ce corps est** très-instable. Par l'action de la lumière ou par **mpérature** supérieure à 100°, il se dédouble en oxyde mer- **et en** mercure.

yde mercurique HgO s'obtient par voie sèche ou par voie).

·emier procédé consiste à décomposer l'azotate mercurique ·haleur. On place le sel dans une fiole qu'on chauffe graduel- au bain de sable, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs ait cessé.

·de ainsi préparé est une poudre rouge orangé, grenue, ine.

voie humide, on prépare l'oxyde mercurique en décomposant otasse une solution de chlorure mercurique. On obtient un té jaune, qui est de l'oxyde mercurique anhydre.

qu'on le chauffe, l'oxyde mercurique prend d'abord une cou- ıge foncé, et se décompose, si la température s'élève au-des- 100°, en oxygène et en mercure.

·de mercurique cède son oxygène à une foule de corps tels charbon, le soufre, le phosphore, qu'il oxyde avec énergie. : avec le soufre, il produit une explosion. Dans ces réactions, jaune, très-divisé, est attaqué plus facilement que l'oxyde

SULFURE MERCURIQUE.



HgS

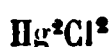
Ce corps est le cinabre, qu'on trouve dans la nature, le plus souvent sous forme de masses compactes, quelquefois en prismes hexagonaux ou en rhomboèdres rouges, transparents. On fabrique le cinabre en combinant directement le soufre avec le mercure. Cette combinaison s'accomplit lorsqu'on triture les deux corps ensemble, à froid, dans le rapport de 100 parties de mercure et de 18 parties de soufre. On obtient ainsi une masse noire, qu'on sublime dans des vases de fonte.

Le cinabre, préparé par sublimation, se présente sous forme de masses d'un rouge foncé, à texture fibreuse et cristalline. Sa densité est égale à 8,124. A une température élevée, il se volatilise sans fondre. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme bleue, et donne du gaz sulfureux et du mercure métallique. L'hydrogène, le charbon et la plupart des métaux le décomposent. L'acide sulfurique bouillant le décompose avec formation de gaz sulfureux et de sulfate. L'acide azotique l'attaque à peine, même à la température de l'ébullition.

On nomme *vermillon* un sulfure de mercure, très-divisé et présentant une riche coloration écarlate. Pour l'obtenir, on triture, pendant quelques heures, dans un mortier, 300 parties de mercure, 114 parties de fleur de soufre, et l'on ajoute au sulfure noir, ainsi formé, 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. On maintient ce mélange à une température de 45° environ, en le triturant avec un pilon. Dès que le précipité a atteint une belle nuance écarlate, on le lave rapidement à l'eau chaude et on le sèche.

Le vermillon est employé en peinture et pour colorer la cire à cacheter.

CHLORURE MERCUREUX OU CALOMEL.



Hg^2Cl^2

On fait un grand usage du chlorure mercureux en médecine sous le nom de *calomel* ou de *mercure doux*.

Préparation. — On chauffe dans de grands matras de verre, in de sable, un mélange intime de sulfate mercureux et de

ure de sodium. Le chlorure mercureux, qui est volatil, se su-
. Il prend naissance par double décomposition.



$$SO^4Hg^2 + 2NaCl = Hg^2Cl^2 + SO^4Na^2$$

l'obtient ainsi en masses compactes et cristallines.
le fortement du calomel et qu'on dirige sa vapeur dans
récipient en grès, elle se condense, au milieu
d'air, en une poudre impalpable, qui est le calomel
On se sert de préférence de ce produit pour
peut aussi préparer le calomel par voie humide en
cide chlorhydrique ou une solution de chlorure
olution d'azotate mercureux. On obtient un
otté, qu'on lave et qu'on fait sécher.

opriétés. — Préparé par la voie sèche, le calomel
sses denses, fibreuses, cristallines,
tant d'un côté une surface lisse et de l'autre
es par les pointements des cristaux.
f jaune et même gris à la longue, en
t. Sa densité est égale à 7,17. La densité
e égale à 8,35. Il fond et se volatilise
nent sublimé, il cristallise en prismes à base
calomel est insoluble dans l'eau.

érience. J'ajoute
: par l'agitation
erte d'iodure mercureux
versant un excès d'iodure de potassium,
raitre à son tour
ercure métallique. L
é en iodure
m et en mercure
e réaction
ures alcalines. Le
urique qui

CHLORURE MERCURIQUE OU SUBLIMÉ CORROSIF

réparation — On l'obtient par
ffant un mélange de

chlorure de sodium. Le chlorure mercurique se *sublime* à la v des matras, qui sont enterrés dans le sable jusqu'au col.



$$SO^4Hg + 2NaCl = SO^4Na^2 + HgCl^2$$

A la fin de l'opération, on donne un coup de feu, de mani agglomérer, par un commencement de fusion, le sublimé qu couvre la voûte des matras.

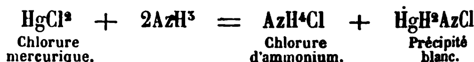
Un autre procédé de préparation consiste à faire arriver un rant de chlore dans du mercure chauffé. La combinaison s'ef avec dégagement de lumière.

Propriétés. — Le chlorure mercurique préparé par la sèche se présente sous forme de masses blanches, comp cristallines, friables, d'une densité égale à 6,5. Il possède u veur âcre, styptique, très-désagréable. C'est un poison très gique. Il fond à environ 265° et bout vers 295°. La densité de peur est égale à 9,42. Par voie de sublimation, on peut l'o cristallisé en octaèdres à base rectangle.

Le sublimé corrosif est soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Par le refroidissement d'une solution aqueuse, satu chaud, il se dépose en longs-prismes qui appartiennent au ty prisme orthorhombique. Ces cristaux sont anhydres.

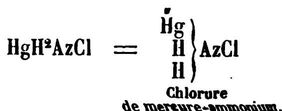
La solution aqueuse du sublimé corrosif donne, avec une tion d'albumine du blanc d'œuf, un précipité blanc, combi de chlorure mercurique et d'albumine.

Lorsqu'on ajoute un léger excès d'ammoniaque à une soluti sublimé corrosif, il se forme un précipité blanc. La composit ce corps, qu'on désigne quelquefois sous le nom de *précipité* est exprimée par la formule HgH^2AzCl.



$$\underset{\text{Chlorure mercurique.}}{HgCl^2} + 2AzH^3 = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underset{\text{Précipité blanc.}}{HgH^2AzCl}$$

On peut l'envisager comme le chlorure de mercure-ammon c'est-à-dire comme le chlorure d'un ammonium dans l 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le métal diatom mercure.



$$HgH^2AzCl = \underset{\text{Chlorure de mercure-ammonium.}}{\left.\begin{matrix}Hg\\H\\H\end{matrix}\right\}AzCl}$$

: sublimé corrosif forme avec les chlorures alcalins et avec le
-ure d'ammonium des combinaisons doubles cristallisables. Le
rure double de mercure et d'ammonium $HgCl^2 + 2 AzH^4Cl$
^2O est employé en médecine et connu depuis longtemps sous le
de *sel Alembroth*, sel de *science* ou de *sagesse*.

IODURE MERCUREUX.


Hg^2I^2

n prépare ordinairement ce corps en combinant directement le
cure avec l'iode. On prend 100 parties de mercure pour
parties d'iode, on ajoute une petite quantité d'alcool, et l'on
re jusqu'à ce que le tout soit converti en une poudre verte.
ès avoir lavé cette poudre à l'alcool bouillant, on la fait sécher.
t l'iodure mercureux.

n peut aussi préparer cet iodure par double décomposition, en
cipitant une solution d'azotate mercureux par l'iodure de potas-
n, ou en faisant réagir ce dernier corps sur le calomel (p. 407).

dure mercureux est un composé peu stable. La lumière le dé-
npose, la chaleur le dédouble en mercure et en iodure mercu-
ıe. Le même dédoublement est effectué par l'action de l'iodure
potassium et des chlorures alcalins.

IODURE MERCURIQUE.


HgI^2

Pour préparer ce corps, on verse une solution de 100 parties
odure de potassium dans une solution de 80 parties de sublimé
rrosif. Il se forme un beau précipité rouge écarlate qui est l'iodure
ercurique.

Il est nécessaire de faire réagir les deux corps dans le rapport qui
ent d'être indiqué : un excès d'iodure de potassium dissoudrait
iodure mercurique d'abord précipité.

L'iodure mercurique est presque insoluble dans l'eau. Il est légè-
ement soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer par
refroidissement en petits cristaux rouges.

Expérience. Je chauffe, dans une petite cornue de verre, de l'io-
ure de mercure; il fond en un liquide jaune foncé qui se prend par
refroidissement en une masse jaune. A une température plus
evée, ce liquide entre en ébullition et la vapeur se condense en

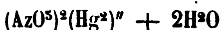
un liquide foncé qui se prend en une masse jaune par le refroidissement ; en même temps, il se sublime des cristaux jaunes qui sont des prismes orthorhombiques. Si on les frotte avec une baguette de verre, à l'instant on les voit rougir, d'abord au point de contact, puis dans la masse tout entière.

Ces deux états de l'iodure mercurique constituent un des exemples les plus curieux de dimorphisme.

L'iodure mercurique forme avec l'iodure de potassium une combinaison soluble dans l'eau. La solution de cet *iodomercurate de potassium* n'est pas précipitée par la potasse. La liqueur, rendue alcaline par la potasse, est un réactif très-sensible de l'ammoniaque (*réactif de Nessler*) avec laquelle il donne un précipité ou un trouble brun plus ou moins intense, suivant la quantité d'ammoniaque en présence.

AZOTATES DE MERCURE.

On obtient un azotate mercureux neutre,



$$(AzO^3)^2(Hg^2)'' + 2H^2O$$

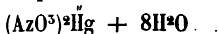
en faisant agir à froid un excès d'acide azotique étendu sur du mercure métallique. Au bout de quelque temps, il se forme dans la liqueur des prismes courts incolores, qui constituent le sel neutre. Celui-ci se dissout aisément dans l'eau chargée d'acide azotique.

Lorsqu'on attaque le mercure avec un excès d'acide azotique bouillant et qu'on évapore la solution, il s'en sépare de volumineux cristaux qui constituent un azotate mercurique basique.



$$(AzO^3)^2\overset{''}{Hg},HgO + 2H^2O$$

Le liquide sirupeux, du sein duquel les cristaux se sont déposés, renferme l'azotate mercurique neutre.



$$(AzO^3)^2\overset{''}{Hg} + 8H^2O$$

Ce sel se dépose en grandes tables rhomboïdales incolores de la solution sirupeuse refroidie à — 15°.

Une grande quantité d'eau froide le dédouble en acide azotique qui se dissout, et en un sel basique $(AzO^3)^2Hg,2HgO + H^2O$, formant une poudre jaune qui constitue le *turbith nitreux* des anciennes pharmacopées.

SULFATES DE MERCURE.

nnaît un sulfate mercureux $SO^4(Hg^2)''$ et un sulfate mercu-
$)^4\overset{''}{Hg}$.
tient le premier en chauffant une partie de mercure avec
tie d'acide sulfurique et en arrêtant l'opération lorsque les
rs du mercure sont convertis en une poudre blanche cris-
Le sulfate mercureux est peu soluble dans l'eau froide.
épare le sulfate mercurique en chauffant, au bain de sable,
de mercure avec 1 partie 1/2 d'acide sulfurique jusqu'à
tion complète.



$$Hg + 2SO^4H^2 = 2H^2O + SO^2 + SO^4Hg$$

n d'ajouter une petite quantité d'acide azotique avant de
er la matière.
lfate mercurique est une poudre blanche anhydre. Il se dé-
au rouge en mercure métallique, gaz sulfureux et oxy-
charbon le réduit facilement en mercure métallique, en
emps qu'il se dégage volumes égaux de gaz carbonique et
ıx.
lfate mercurique est peu soluble dans l'eau. Une grande
d'eau froide le convertit en un sel basique jaune, SO^4Hg,
onnu sous le nom de *turbith minéral*.

ctères des sels mercureux. — Leurs solutions sont
ées en noir par l'hydrogène sulfuré, en noir par la potasse
noniaque. L'acide chlorhydrique y forme un précipité blanc
nmoniaque noircit. L'iodure de potassium y forme un pré-
rt d'iodure mercureux, qu'un excès d'iodure de potassium
it en iodure mercurique qui se dissout et en mercure métal-
is.

ctères des sels mercuriques. — Les solutions des sels
iques sont précipitées en noir par un excès d'hydrogène sul-
par le sulfure d'ammonium.
tasse y forme un précipité jaune, insoluble dans un excès.
moniaque donne un précipité blanc dans la solution du su-
orrosif.
le chlorhydrique ne précipite pas les sels mercuriques.

Le fer, le zinc, le cuivre précipitent le mercure des solutions mercureuses ou mercuriques. Une lame de cuivre s'y couvre d'un enduit gris, qui blanchit et devient brillant par le frottement.

Chauffé avec de la chaux dans un tube, tous les composés de mercure donnent du mercure métallique qui se sublime en globules faciles à reconnaître à la loupe et qu'on peut caractériser par l'addition d'un fragment d'iode, dont la vapeur transforme les globules métalliques en iodure mercurique jaune ou rouge.

ARGENT

Ag = 108

État naturel. — Ce métal se rencontre à l'état natif, et à l'état de combinaison dans une foule de minéraux.

Parmi ces combinaisons, nous citerons : le sulfure (argyrose), les sulfo-antimoniures et les sulfo-arséniures, l'antimoniure, le chlorure, le bromure, l'iodure, le séléniure, le tellurure, enfin l'amalgame d'argent.

L'argent se trouve en petite quantité dans une foule de galènes et de pyrites cuivreuses.

Traitement des minerais d'argent. — Pour extraire l'argent des galènes, on commence par traiter celles-ci pour plomb (p. 383). Le plomb argentifère (plomb d'œuvre) ainsi obtenu est ensuite soumis à la coupellation (p. 384).

Les minerais d'argent exempts de plomb sont traités par une méthode particulière dite d'*amalgamation*, puisqu'elle repose sur l'emploi du mercure métallique qui dissout l'argent : il se forme un amalgame d'argent qu'on décompose par la chaleur.

On emploie plusieurs procédés pour la chloruration et l'amalgamation de l'argent. L'un est usité à Freiberg en Saxe, l'autre en Amérique.

Procédé d'amalgamation de Freiberg. Le minerai de Freiberg, assez pauvre aujourd'hui, ne renferme que deux à trois millièmes d'argent, à l'état de sulfure, disséminé dans des pyrites mêlées de pyrites cuivreuses. Le minerai pulvérisé est mêlé avec 1/10 de son poids de sel marin et grillé dans un four à réverbère. Les sulfures sont oxydés avec dégagement de gaz sulfureux et formation de sulfates. Ces derniers réagissant sur le chlorure de sodium, il se

ꝛe du sulfate de sodium et des chlorures métalliques : tout ent se trouve ainsi converti en chlorure. Le produit du ıge est réduit en poudre, lavé et introduit avec de l'eau et du ig. 116), dans des tonnes dites d'amalgamation, qui sont mises ouvement par une roue hydraulique. Quand le mélange est bien ogène, on ajoute du mercure : celui-ci dissout l'argent mis en té par l'action du fer sur le chlorure d'argent ; il s'empare d'une petite quantité de cuivre formé par la réduction du ure cuivreux. Les tonneaux ayant tourné pendant un certain ore d'heures, on recueille l'amalgame et on l'introduit dans des es en coutil que l'on comprime et au travers desquelles passe



Fig. 116.



Fig. 117.

ès de mercure, allié à une très-petite quantité de métaux ngers, tandis qu'un amalgame pâteux d'argent et de cuivre reste les poches. On place cet amalgame sur des coupes de fer *bb*, ées dans une tige de fer qui surmonte un trépied *a* (*fig.* 117). ernier est placé dans une cuvette en fonte remplie d'eau. Le est recouvert d'une cloche en fonte qui plonge dans la cuvette, ont la partie supérieure est entourée de charbons : le mer- se volatilise et va se condenser dans l'eau froide, il reste sur oupes un alliage d'argent et de cuivre qui renferme environ 100 de ce dernier métal, ainsi que de petites quantités de b, d'antimoine, etc. On le purifie, soit par coupellation, soit ffinage.

La coupellation consiste à fondre l'argent impur avec du plomb, opération que nous avons décrite à la page 384. L'affinage s'exécute en fondant l'argent dans une calotte hémisphérique en fonte, revêtue intérieurement d'une couche épaisse de marne et de cendre de bois. C'est une coupelle poreuse, où se trouve placé le métal fondu, et qui absorbe les oxydes formés par l'action de l'air sur le plomb et le cuivre alliés à l'argent. Celui-ci finit par rester pur dans la coupelle.

Procédé d'amalgamation américain. Le minerai d'argent que l'on exploite au Mexique consiste en sulfo-arséniure et sulfo-antimoniure d'argent, mêlé à du chlorure et à de l'argent natif, le tout disséminé dans de la silice, du carbonate calcaire et de l'oxyde ferrique. Ce minerai finement pulvérisé est mêlé avec 2 à pour 100 de sel marin et disposé dans une aire circulaire, pavée de dalles. Le mélange ayant été piétiné pendant quelques heures par des mules, et rendu ainsi homogène, est additionné d'environ 1 pour 100 de *magistral.* On nomme ainsi de la pyrite cuivreuse grillée à l'air et renfermant du sulfate de cuivre. Ce sel, réagissant sur le chlorure de sodium, forme du sulfate de sodium et du chlorure cuivrique, lequel décompose le sulfure d'argent, avec formation de chlorure d'argent et de sulfure de cuivre. On ajoute alors du mercure qui réduit le chlorure d'argent : il se forme du chlorure de mercure et de l'argent métallique. La masse étant continuellement piétinée, le mercure est mis en contact avec l'argent disséminé et l'amalgame ainsi formé finit par se solidifier au bout d'une quinzaine de jours. On fait alors une seconde, puis une troisième addition de mercure, jusqu'à ce qu'on ait employé 7 à 8 parties de ce métal pour 1 partie d'argent à extraire. L'opération étant terminée au bout de quelques mois, on lave à grande eau pour entraîner les parties terreuses et salines. L'amalgame reste. Pour en retirer l'argent, on le soumet à l'action de la chaleur.

Propriétés de l'argent. — L'argent est le plus blanc et le plus brillant de tous les métaux usuels. Après l'or, c'est aussi le plus malléable et le plus ductile (voir p. 245). Sa densité est $= 10,5$.

Il fond vers 1000°. Fondu, il possède la singulière propriété de dissoudre l'oxygène, dont il absorbe environ 22 fois son volume. En se solidifiant, il le laisse dégager de nouveau. A la très-haute *température* du chalumeau oxhydrique, il se volatise.

L'argent est inaltérable à l'air.

›sorbe l'ozone pour se convertir en bioxyde Ag^2O^2. Il se com-
ussi directement avec l'eau oxygénée pour former des hydra-
;enteux et argentique. (Weltzien.)
·compose l'acide iodhydrique en solution concentrée avec
ment d'hydrogène et avec formation d'iodure d'argent. (De-

de chlorhydrique ne l'attaque que superficiellement. L'acide
lrique le noircit en formant une couche de sulfure d'argent.
i dissolvant est l'acide azotique, qui l'attaque à froid, et donne
ıtate d'argent, en même temps qu'il se dégage des vapeurs

lcalis sont sans action sur l'argent. Aussi se sert-on de vases
t pour fondre la potasse ou pour en évaporer les solutions.

OXYDE D'ARGENT.



ıi les oxydes d'argent, nous ne décrirons que le protoxyde,
précipite à l'état anhydre, lorsqu'on ajoute de la potasse
e de chlorure à une solution d'azotate d'argent.
un dépôt floconneux brun olive, qui forme une poudre
après dessiccation.
'de d'argent se décompose très-facilement par la chaleur en
et en oxygène. Il est réduit par l'hydrogène, au-dessous de
lécemment précipité, il est un peu soluble dans l'eau. C'est
se énergique qui neutralise parfaitement les acides et qui
: l'oxyde de cuivre de ses sels.
qu'on fait digérer l'oxyde d'argent avec l'ammoniaque, on le
tit en une poudre noire, très-explosive, qui est connue sous
ı d'*argent fulminant*. Sa composition n'est pas encore bien
e.

SULFURE D'ARGENT.



ıyde argentique correspond le sulfure Ag^2S, qu'on trouve dans
ire, cristallisé en octaèdres réguliers, ordinairement modifiés
s facettes. Il est mou et se laisse rayer par l'ongle. L'argent
oufre se combinent d'ailleurs aisément par voie de fusion.

CHLORURE D'ARGENT.


$AgCl$

Les minéralogistes le désignaient autrefois sous le nom d'arg corné. On le trouve quelquefois cristallisé en cubes ou en octaèdr Il se forme directement lorsqu'on chauffe l'argent dans un cour de gaz chlore. On le prépare par double décomposition en ver de l'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure de sodi dans une solution d'azotate d'argent. On obtient ainsi un préci blanc, caillebotté, qui prend une teinte violacée lorsqu'il est ex à l'action de la lumière. Ce changement de couleur est dû à une composition partielle.

Le chlorure d'argent fond vers 260°. Il se prend par le refroi sement en une masse cornée, grise, qui se laisse couper au coute

Expérience. Qu'on dépose du chlorure d'argent récemment p cipité et encore humide sur une lame de zinc : au bout de quel instants, on verra apparaître une teinte grise sur les bords du c rure d'argent. Bientôt la masse tout entière de ce corps est c vertie en une poudre gris foncé, qui est de l'argent très-divisé s'est formé du chlorure de zinc.

Cette réaction s'accomplit plus rapidement encore lorsqu'on mecte avec de l'acide chlorhydrique étendu le chlorure d'argent posé sur la lame de zinc. La réduction s'effectue, dans ce cas, l'hydrogène naissant produit par l'action de l'acide chlorhydri sur le zinc.

Lorsqu'on fond le chlorure d'argent avec les alcalis caustiques les carbonates alcalins, il est réduit en argent métallique : il se gage de l'oxygène, et il se forme un chlorure alcalin.

Le chlorure d'argent récemment précipité se dissout facilem dans une solution d'ammoniaque. Sec, il absorbe abondamment gaz ammoniac. Faraday a employé ce composé pour préparer l'am moniaque liquide (p. 143).

Il se dissout aussi dans la solution des hyposulfites alcalins.

IODURE D'ARGENT.


AgI

On l'obtient sous forme d'un précipité jaune en ajoutant une so- lution d'iodure de potassium à une solution d'azotate d'argent. I

à la lumière. Il est très-peu soluble dans l'ammoniaque, ce listingue du chlorure d'argent.

AZOTATE D'ARGENT.



AzO^3Ag

préparer ce sel, on dissout l'argent dans l'acide azotique. Si l est pur, on obtient une solution incolore qui laisse dépo- rès concentration et refroidissement, de larges lames inco- ui sont de l'azotate d'argent anhydre. En employant de : monnayé, on obtient une solution bleue renfermant, indé- ıment de l'azotate d'argent, de l'azotate de cuivre. Pour en- ȝ dernier, il suffit d'évaporer la liqueur à siccité, et de chauf- ésidu de manière à le maintenir en fusion pendant quelque L'azotate de cuivre est décomposé, l'azotate d'argent résiste ȝ mélangé avec de l'oxyde cuivrique, dont on le débarrasse en ›lvant dans l'eau.

ıtate d'argent fondu constitue la *pierre infernale*.

el se dissout dans son poids d'eau froide et dans la moitié de ıds d'eau bouillante. La solution est neutre. Exposée au con- l'air, elle noircit, comme font d'ailleurs les cristaux et le sel par suite d'une réduction partielle, due à l'action des ma- organiques suspendues dans l'air.

noircit de même la peau par l'effet d'une action du même

rdrogène réduit lentement la solution d'azotate d'argent, avec d'argent métallique. (Beketoff.)

ractères des sels d'argent. — Les solutions des sels d'ar- ıont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré et par le sul- l'ammonium.

potasse y forme un précipité vert olive d'oxyde d'argent, inso- dans un excès de réactif.

mmoniaque ne les précipite pas.

cide chlorhydrique et les chlorures solubles y forment un pré- :, blanc de chlorure, soluble dans l'ammoniaque, insoluble l'acide azotique froid ou bouillant.

odure de potassium y forme un précipité jaune, à peu près in- le dans l'ammoniaque.

rgenture. — On nomme ainsi l'opération qui consiste à re

couvrir d'une couche d'argent, plus ou moins épaisse, les mét usuels ou le verre.

L'argenture des métaux s'effectue, comme la dorure (page 4 soit par voie d'amalgamation, soit par voie galvanique. Dans ce nier cas, on fait usage d'une solution de cyanure double d'ar et de potassium. C'est ce procédé qui est le plus généralement u

L'argenture des glaces, ou du verre en général, est produite la réduction des sels d'argent sous l'influence de l'aldéhyde, glucose, de l'acide tartrique.

Voici l'une des recettes employées, c'est celle de Liebig : on p pare une solution de 10 grammes d'azotate d'argent qu'on sur ture par l'ammoniaque et qu'on rend fortement alcaline par soude. Le volume de la liqueur est de 1450^{cc}. D'autre part, dissout 1 p. de sucre de lait dans 10 p. d'eau. Pour argenter verre, on mélange cette dernière solution avec son volume de la p mière et l'on plonge dans le mélange la glace à argenter, préa blement lavée à l'alcool. La réduction du sel d'argent comme immédiatement et se termine à froid.

L'expérience se fait facilement dans un ballon de verre.

Essais d'argent. — On nomme ainsi les méthodes qui serve à l'analyse des alliages d'argent et de cuivre qui forment les mo naies, les médailles et les objets d'argenterie ou de bijouterie. C essais peuvent se faire par la voie sèche ou par la voie humide.

L'*essai par la voie sèche* consiste dans l'opération qu'on nom *coupellation* (*fig.* 118). Pour l'exécuter, on fond dans une coupe en poudre d'os chauffée au rouge dans le moufle d'un fourneau réverbère, une certaine quantité de plomb métallique, puis on d pose sur le métal fondu une quantité pesée de l'alliage d'argent de cuivre qu'on a soin d'envelopper dans un petit morceau de pa pier. Cet argent se dissout dans le plomb fondu et l'on obtient ain un alliage ternaire qui est exposé, au rouge, à l'action de l'air. Dans ces conditions, le plomb et le cuivre s'oxydent ; l'oxyde d plomb fond et la litharge fondue, qui doit être en grand excès par rapport à l'oxyde de cuivre, dissout celui-ci et est absorbée avec l par la coupelle poreuse. Le phénomène de l'éclair (page 585) in dique la fin de l'opération.

L'*essai par voie humide*, indiqué par Gay-Lussac, consiste à ajouter à la dissolution azotique d'un poids donné d'argent allié à du cuivre, une solution titrée de chlorure de sodium, c'est-à-dire une solu

nfermant, dans 1 litre, un poids exactement connu de ce sel. ıte cette solution avec précaution, jusqu'à ce qu'elle ne dé- e plus de précipité de chlorure d'argent, et l'on calcule la té d'argent par le *volume* de la solution titrée qu'il a fallu y pour précipiter complétement l'argent à l'état de chlorure. ce dernier se dépose facilement au sein d'une liqueur qu'on in d'agiter, il est facile de saisir le terme de l'opération, c'est- le moment précis où tout l'argent est précipité et où il con- l'arrêter l'addition de la liqueur titrée.

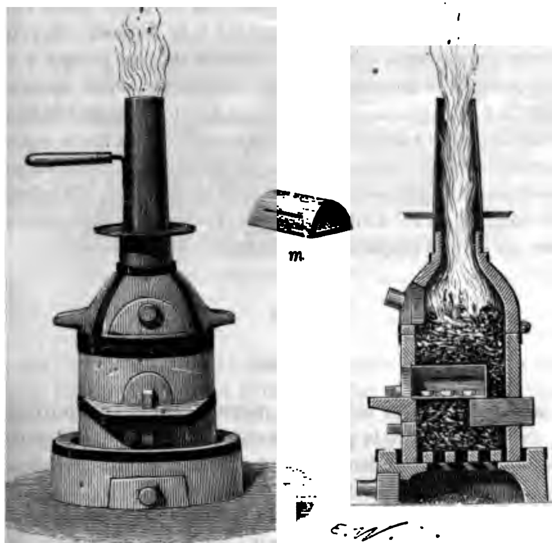


Fig. 118.

océdé. Pour précipiter l'argent, on se sert de deux liqueurs ti- s, c'est-à-dire renfermant des quantités connues de chlorure de um, savoir : 1° une liqueur *normale* qui contient, par décilitre, 5417 de chlorure de sodium, quantité suffisante pour précipiter amme d'argent ; 2° une liqueur *décime*, qui contient la même ntité de chlorure de sodium par litre, de telle sorte que 1^{cc} de e liqueur précipite 1 milligramme d'argent. Pour prendre le ti alliage d'argent, d'une monnaie par exemple, on en pèse

[illegible] 1 gramme d'argent si l'on [illegible] de la tolérance. [illegible] un alliage à 900 millièmes avec une [illegible] l'alliage devra être rejeté s'il ne renfer[illegible]

[illegible] pèse une quantité d[illegible] gramme d'argent pur, d'après cette sup[illegible] on dissout cet alliage dans l'acide a[illegible] de la liqueur norm[illegible] car le titre doit être [illegible] à la liqueur clarifiée [illegible] de liqueur décime jusqu'à ce [illegible] chaque centimètre cube ajouté c[illegible] on ajoutera au gramme d'a[illegible] grammes qu'on aura ajouté[illegible] le dernier ne comptant [illegible] Connaissant la quantité d'argent [illegible] l'alliage analysé, le titre de ce dernier s[illegible] proportion.

OR

[illegible] = 197

État naturel. — L'or est un des métaux les plus ancienneme[illegible] [illegible] le plus souvent à l'état natif, soit dans [illegible] soit dans des sables. Il se présente, d'ordinai[illegible] de paillettes ou de grains arrondis, qui sont dissémin[illegible] dans les sables d'alluvion ou dans des roches dont la désagrégation [illegible] des sables. Tout le monde sait que certaines rivières char[illegible] rient de l'or.

Quelquefois, on rencontre l'or à l'état de combinaison avec l'ar[illegible] gent, le plomb, le cuivre, le tellure.

Extraction. — On extrait l'or des sables aurifères à l'aide de lavages qui entraînent les parties plus légères que l'or. Ces lavages s'exécutent, soit dans des sébiles de bois, soit sur des tables incli[illegible] nées. L'or tombe au fond des sébiles ou s'arrête sur les tables. Lors[illegible] qu'il est en parcelles trop ténues pour pouvoir être séparées méca[illegible] niquement du sable qui reste encore en petite quantité, on agite le

ec du mercure : l'or se dissout. L'amalgame ainsi obtenu est imé dans une peau de chamois, qui laisse passer l'excès de re. Le résidu solide étant soumis à la distillation, il reste de l'or. r extraire l'or des roches quartzeuses aurifères, on broie ·ci de manière à les réduire en poudre, et on les soumet en- à des lavages.

emploie quelquefois le mercure pour extraire l'or des roches ·isées. Voici un procédé qui est appliqué depuis quelques an-

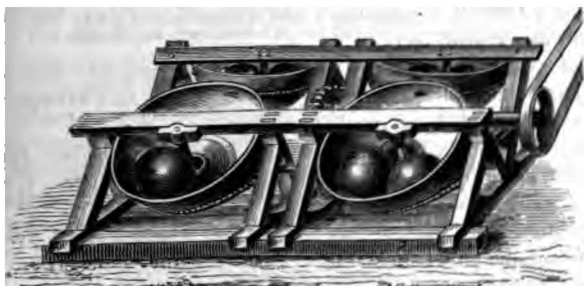


Fig. 119.

en Californie et en Australie. La roche concassée est introduite du mercure, de l'eau et deux boulets de fonte dans des bassins quels on communique un mouvement de rotation (*fig.* 119). Elle bientôt réduite par le choc des boulets en une poudre impalpable reste en suspension dans l'eau, et est entraînée avec elle par des ertures supérieures, tandis que l'or s'amalgame avec le mercure. or natif, aussi bien que celui qu'on extrait de divers minerais, presque toujours allié à de l'argent. On sépare les deux métaux la voie humide, en attaquant l'alliage, soit par l'acide azotique, par l'acide sulfurique. Il se forme de l'azotate ou du sulfate gent soluble dans l'eau chaude. L'or reste à l'état pulvérulent. st à remarquer que l'alliage d'or et d'argent doit être riche en ent pour que ce traitement, qu'on nomme *affinage*, puisse être liqué. Aussi est-il souvent nécessaire d'augmenter la proportion gent en fondant l'alliage avec ce métal.

n alliage d'or et d'argent riche en or peut aussi être attaqué par u régale. Les deux métaux se convertissent en chlorures. Celui

d'argent est insoluble ; celui d'or se dissout. Lorsqu'on ajoute du sulfate ferreux à la solution jaune du chlorure d'or, on obtient un précipité d'or métallique, le chlore du chlorure s'étant porté sur une portion du fer du sulfate ferreux, qui s'est ainsi transformé en sel ferrique.

Propriétés de l'or. — L'or pur est d'un beau jaune. En feuilles minces, il est translucide et laisse passer une lumière verte. Sa densité est égale à 19,5. C'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. Il est assez mou.

Il fond à 1200° et se volatilise à une température plus élevée, en donnant une vapeur verte.

Il est inaltérable à l'air, à toutes les températures. Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, phosphorique ne l'attaquent ni à chaud ni à froid. L'eau régale le dissout.

Expérience. J'introduis dans un tube bouché quelques feuilles d'or battu et j'y ajoute de l'acide chlorhydrique. Je chauffe. L'or résiste et conserve son éclat.

Dans un second tube, je fais bouillir des feuilles d'or avec de l'acide azotique pur. Le métal n'est point attaqué. Mais en mêlant les deux liquides, je vois l'or se dissoudre à l'instant avec dégagement de vapeurs rouges. Il s'est formé du chlorure d'or qui colore la liqueur en jaune.

OXYDES D'OR.

On connaît deux composés d'or et d'oxygène, savoir : un protoxyde Au^2O et un peroxyde Au^2O^3. Ce dernier peut former des combinaisons avec les bases. Lorsqu'on ajoute de la magnésie à une solution de chlorure aurique, on obtient un précipité jaune insoluble, qui est un aurate magnésique. Décomposé par l'acide azotique étendu, il laisse un hydrate aurique. Cet hydrate est jaune. Il perd son eau facilement et se convertit en une poudre d'un brun noir qui est l'oxyde aurique anhydre. Ce dernier est très-peu stable. Il se décompose à la lumière, et facilement par l'action de la chaleur, à 250° environ.

CHLORURES D'OR.

On obtient un *chlorure aureux* AuCl, sous forme d'une poudre insoluble jaune, en chauffant le chlorure aurique à 230°.

perchlorure d'or ou *chlorure aurique* $AuCl^3$ s'obtient par disso-
ı du métal dans l'eau régale. Après concentration, la liqueur
end en une masse cristalline rouge foncé, déliquescente.
solution de chlorure aurique est d'un jaune brun lorsqu'elle
)ncentrée, d'un jaune pur lorsqu'elle est étendue. Elle est dé-
osée par la lumière. Elle colore la peau en violet. Elle est ré-
par un grand nombre de corps. Le phosphore, les acides
)hosphoreux, phosphoreux, sulfureux en précipitent de l'or
lique. Il en est de même de la plupart des métaux, qui s'em-
t du chlore et mettent l'or en liberté. En ajoutant une solution
lfate ferreux à une solution de chlorure aurique, on obtient
diatement un précipité brun d'or métallique (p. 421).
chlorure aurique se dissout dans l'éther qui l'enlève à la solu-
ıqueuse, lorsqu'on agite ces deux liqueurs.
périence. A un mélange de chlorure stanneux et de chlorure
ique en solution, j'ajoute une solution de chlorure aurique :
forme un précipité floconneux d'une nuance pourpre plus ou
s pure, suivant la concentration des liqueurs et les proportions
ıélange; c'est le *pourpre de Cassius*, composé fréquemment
)yé dans la peinture sur verre et sur porcelaine. Il renferme
tain, de l'or, de l'oxygène et de l'hydrogène. Sa constitution
pas bien connue.
chlorure aurique forme des combinaisons cristallines avec les
ures alcalins. En évaporant, jusqu'à pellicule, un mélange de
ure d'or et de chlorure de sodium, on obtient par le refroidis-
nt des cristaux jaunes qui renferment $NaCl, AuCl^3 + 2H^2O$.
rure. — Plusieurs procédés sont en usage pour dorer les mé-
tels que l'argent et le cuivre, c'est-à-dire, pour les recouvrir
couche mince et adhérente d'or. On peut dorer ces objets au
ure, au trempé, ou par voie galvanique.
rure au mercure. L'or s'allie facilement au mercure. On se sert
t amalgame pour la dorure des objets en cuivre ou en argent.
s avoir chauffé les pièces pour détruire les matières grasses, on
longe dans l'acide sulfurique étendu pour les décaper, puis on
ave et on les sèche avec de la sciure de bois. On les frotte en-
avec une brosse en fils de laiton trempée dans de l'azotate
cureux, puis avec une brosse imprégnée d'un amalgame de
rtie d'or et de 8 parties de mercure. Cela fait, on chauffe les
s, pour volatiliser le mercure, opération dangereuse pour la

santé des ouvriers et qui doit être faite dans des fours offrant un bon tirage. Les pièces ainsi dorées sont ternes : elles prennent de l'éclat par des lavages et des brossages convenables.

Dorure au trempé. Elle consiste à recouvrir les objets en cuivre d'une couche d'or en les trempant dans une solution bouillante de carbonate et de phosphate de sodium additionnée de chlorure d'or.

Dorure galvanique. Les objets en cuivre, préalablement chauffés, puis décapés à l'aide de l'acide sulfurique étendu, sont plongés pendant quelques instants dans de l'acide azotique faible, opération qui porte le nom de *dérochage*, puis essuyés. Après avoir subi cette préparation, ils sont mis en communication avec le pôle négatif d'une pile et plongés dans un bain formé de 1 partie de cyanure d'or, 10 parties de cyanure de potassium et 100 parties d'eau. Dans le même bain plonge le pôle positif, formé par une lame d'or. Quand le courant passe, la pièce se recouvre d'une couche uniforme et adhérente d'or. A mesure que le métal se précipite de la solution, il est remplacé par une quantité équivalente de celui qui forme le pôle positif et qui se dissout. Le bain conserve ainsi une composition constante. Le même procédé est applicable à l'argenture galvanique.

Essai des alliages d'or. — Il se fait par coupellation. On commence par fondre l'alliage avec de l'argent, de telle sorte qu'il y ait une quantité d'argent au moins triple de celle de l'or (*inquartation*). Cet alliage est soumis à la coupellation, opération qui n'offre aucune difficulté, car le bon or riche en argent ne roche pas. On passe le bouton au laminoir, puis on le recuit et on le contourne en cornet. Celui-ci est introduit dans un matras d'essayeur et chauffé avec de l'acide azotique à 22° Baumé. Après quelques minutes d'ébullition, la plus grande partie de l'argent s'est dissoute. On décante alors et on remplace la liqueur par un acide plus concentré. Tout l'argent se dissout, l'or reste sous forme d'un cornet assez peu cohérent. Après l'avoir lavé, on le chauffe au rouge, dans un creuset, pour lui donner de la cohérence, puis on le pèse.

PLATINE

Pt = 197,5

État naturel et traitement des minerais de platine. — Le platine se rencontre dans la nature à l'état natif, le plus sou-

lans des sables d'alluvion. Ses principaux gisements sont situés les monts Ourals, au Brésil et dans la Nouvelle-Grenade. Les ais de platine, extraits des sables par des lavages, renferment, endamment de 73 à 86 p. 100 de ce métal, divers autres mé- els que l'iridium, le palladium, le rhodium, l'osmium, le ruthé- l'or, le fer, le cuivre ; un alliage, l'osmiure d'iridium, et divers aux tels que le fer titané, le fer chromé, les pyrites, etc. Pour irer le platine, on le débarrasse, par des lavages, du sable, et on ite par l'eau régale étendue, qui enlève l'or, le fer et le cuivre ; n la chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant peu de l'acide azotique. L'eau régale formée dissout le platine elques-uns des métaux qui l'accompagnent, et laisse l'osmiure ium. La solution, préalablement neutralisée par le carbonate le, est traitée par une solution de cyanure de mercure : il se nite du cyanure de palladium. La liqueur filtrée étant addition- 'une solution de chlorure d'ammonium, il se forme un abon- précipité jaune cristallin, chlorure double d'ammonium et de e, auquel est mélangée ordinairement une petite quantité de iredouble d'ammonium et d'iridium. Calciné au rouge sombre, écipité laisse un résidu gris terne, poreux ; c'est l'*éponge de e*. Elle renferme une petite quantité d'iridium.

ır donner de la cohérence à l'éponge de platine et la convertir métal malléable et ductile, on opère comme il suit : on réduit ussière l'éponge de platine dans des mortiers en bois, où on ure avec de l'eau, de manière à la transformer en une pâte homogénéité parfaite. On introduit cette pâte dans un cylin- 1 laiton ou en fer, légèrement conique, et on la comprime d avec un piston en bois, puis avec un piston en acier. On e la compression en soumettant à la presse la masse déjà cohé- ; ensuite on la chauffe au rouge blanc et on la forge sous le au, comme on fait pour le fer.

ıs ces derniers temps, MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray oposé d'extraire le platine par la simple fusion du minerai. Ils ffectué cette fusion dans une excavation lenticulaire, pratiquée deux grands morceaux de chaux vive superposée. Dans ce eau, on dirige un courant de gaz de l'éclairage, dont la com- on est alimentée par l'oxygène.

opriétés du platine. — Le platine est doué d'un éclat blanc tre. Il ne fond *qu'aux plus hautes* températures qu'on puisse

produire. La densité du métal fondu est égale à 21,1; celle du métal forgé est de 21,5. Chauffé au rouge blanc, il se ramollit et se laisse forger et souder comme le fer.

Il résulte des expériences de MM. H. Deville et Troost qu'un tube de platine chauffé au rouge laisse passer l'hydrogène à travers ses pores.

Le platine possède la propriété curieuse de condenser les gaz à sa surface, et cette propriété est la cause de certains phénomènes chimiques qu'on a attribués au simple contact du métal.

Expérience. Dans une petite éprouvette remplie de gaz tonnant, j'introduis un morceau d'éponge de platine : les gaz oxygène et hydrogène se combinent à l'instant même avec explosion.

La propriété dont il s'agit est très-développée dans le *noir de platine*. Sous cette forme, le métal présente un degré de division extrême. Pour préparer le noir de platine, on réduit une solution de tétrachlorure de platine par le zinc. On peut aussi faire bouillir le bichlorure de platine avec de la potasse caustique et introduire par petites portions, dans la liqueur agitée sans cesse, de l'alcool ou de l'eau sucrée. Le platine se précipite sous forme d'une poudre noire.

Le platine est inaltérable à l'air. Il n'est pas attaqué par les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, même bouillants. Il se dissout dans l'eau régale. Les alcalis l'attaquent à une haute température au contact de l'air. Il en est de même des azotates alcalins.

On connaît deux oxydes de platine, un protoxyde PtO et un bioxyde PtO^2.

CHLORURES DE PLATINE.

Ce sont les composés les plus importants du platine. Il y en a deux, un dichlorure $PtCl^2$ et un tétrachlorure $PtCl^4$.

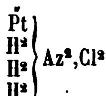
Le dichlorure de platine s'obtient en chauffant avec précaution du tétrachlorure à une température de 200°. Il se dégage du chlore. Après le refroidissement, le résidu est épuisé par l'eau bouillante; il laisse une poudre d'un vert olive qui constitue le dichlorure. Ce corps est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution chlorhydrique de dichlorure de platine, il se sépare au bout

e temps une poudre cristalline verte qu'on nomme le *sel*
gnus. Ce corps est formé de



$$PtCl^2 + 2AzH^3$$

l'envisager comme le dichlorure de platoso-diammonium



$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{Pt} \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2,Cl^2$$

de deux molécules de chlorure d'ammonium $Az^2H^8Cl^2$
stitution d'un atome de platine diatomique à 2 atomes
ie.

achlorure de platine ou **chlorure platinique** se
qu'on dissout le platine dans l'eau régale. On obtient une
'un rouge brun qui laisse déposer, après concentration et
ment, des aiguilles d'un rouge brun. C'est du chlorure
hydraté. Ces cristaux perdent leur eau lorsqu'on les
se convertissent en une masse d'un rouge brun foncé qui
le chlorure anhydre $PtCl^4$. Exposé à l'air, ce corps en
nidité. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans

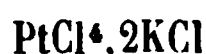
ice. Dans une solution de chlorure platinique, je verse
n de chlorure d'ammonium ; il se forme immédiatement
té jaune cristallin, qui est un chlorure double de platine
nium.

est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans
lante, qui le laisse déposer sous forme d'octaèdres régu-
oscopiques. Il est presque insoluble dans l'alcool. Il ren-



$$PtCl^4,2AzH^4Cl$$

ant une solution de chlorure de platine à une solution
potassium, on obtient de même, si la liqueur n'est pas
ie, un précipité jaune cristallin de chlorure double de
le potassium



$$PtCl^4,2KCl$$

CHIMIE ORGANIQUE

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LA CONSTITUTION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

La chimie organique comprend l'histoire des composés du carbone. Les plus simples sont les gaz oxyde de carbone et carbonique que nous avons déjà étudiés. Ils ne renferment l'un et l'autre qu'un seul atome de carbone. Le gaz inflammable qui se dégage de la vase des marais est dans le même cas. Il renferme un atome de carbone uni à quatre atomes d'hydrogène.

Le gaz hydrogène bicarboné ou éthylène (page 230) renferme deux atomes de carbone et quatre atomes d'hydrogène. On connaît un grand nombre d'autres composés qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et qu'on désigne sous le nom d'*hydrogènes carbonés* ou *carbures d'hydrogène*. Les atomes de carbone s'y accumulent en quelque sorte avec les atomes d'hydrogène. Souvent d'autres éléments viennent se joindre aux précédents pour former des molécules plus ou moins complexes. Les atomes de carbone en forment comme la charpente. Ce qui donne un cachet particulier aux combinaisons du carbone, c'est précisément cette faculté que possèdent les atomes de ce corps simple de s'accumuler dans une seule et même molécule, de se souder, en quelque sorte, les uns aux autres. Nous allons entrer dans quelques développements de nature à faire comprendre le *mode de génération* et la *structure* des molécules organiques.

Composés organiques les plus simples. Leur composi-

a prouve que le carbone est un élément tétratomique.

'onsidérons le plus simple des carbures d'hydrogène : le gaz des 'ais.

ɔrsqu'on soumet ce gaz à l'action du chlore, on parvient à lui ver un ou plusieurs atomes d'hydrogène qui, se portant sur ılore, se dégagent à l'état de gaz chlorhydrique. On observe ; ce fait curieux, d'abord signalé par M. Dumas, que chaque ıe d'hydrogène qui est enlevé est remplacé par un atome de re. Cette *substitution* donne lieu à une série de corps chlorés offrent les rapports de composition les plus simples avec le gaz marais. Celui-ci ne renferme que du carbone et de l'hydrogène. corps chlorés qui en dérivent par substitution forment avec lui ırie suivante :

CH^4 gaz des marais.
CH^3Cl gaz des marais monochloré (chlorure de méthyle).
CH^2Cl^2 gaz des marais bichloré.
$CHCl^3$ gaz des marais trichloré (chloroforme).
CCl^4 tétrachlorure de carbone.

ans tous ces composés, un seul atome de carbone est uni à tre éléments monoatomiques. On sait que les atomes de chlore l'hydrogène sont équivalents, quant à leur puissance de combi-ıon. Une seule atomicité réside dans chacun d'eux ; ils sont mo-.tomiques. Dans les composés précédents, la somme des atomes ydrogène et de chlore est invariablement égale à quatre, et ce nbre ne saurait être dépassé. Mais deux éléments monoatomi-s peuvent être remplacés par un élément diatomique. Un atome carbone qui s'unit à quatre atomes d'hydrogène ou de chlore ıt aussi s'unir à deux atomes d'oxygène pour former le gaz car-nique



ce composé est *saturé* comme les précédents, car un atome d'oxy-ne équivaut, quant à son atomicité, à deux atomes d'hydrogène de chlore. Dans l'oxyde de carbone $C\overset{''}{O}$ les affinités du carbone ne nt point satisfaites ; aussi ce gaz peut-il s'unir directement à un me d'oxygène pour former le gaz carbonique, ou à deux atomes chlore pour former le gaz chloroxycarbonique.

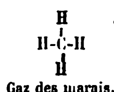


'n atome d'azote est *uni dans* l'ammoniaque à trois atomes d'hy-

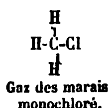
drogène : il est triatomique ; il peut donc aussi se substituer à trois atomes d'hydrogène. On connaît un corps qui, sous le rapport de la composition, représente du gaz des marais dans lequel un atome d'azote tiendrait la place de trois atomes d'hydrogène. C'est ce poison redoutable qu'on désigne sous le nom d'acide prussique ou cyanhydrique et dont la composition est représentée par la formule



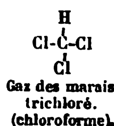
Dans tous les composés que nous venons de mentionner, un seul atome de carbone est invariablement uni à un nombre d'éléments dont les atomicités réunies atteignent toujours quatre et ne dépassent jamais ce nombre. On est en droit d'en conclure que le carbone *y joue le rôle d'un élément tétratomique.* Ce fait important, d'abord mis en lumière par M. Kekulé, peut être exprimé d'une manière saisissante si nous représentons les composés précédents par des formules atomiques développées, c'est-à-dire disposées de manière à montrer les rapports réciproques des atomes et leur saturation mutuelle. Dans ces formules, une atomicité échangée contre une autre est représentée par un simple trait d'union, deux atomicités par deux traits d'union superposés, etc.



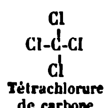
Gaz des marais.



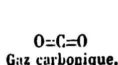
Gaz des marais monochloré.



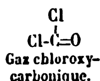
Gaz des marais trichloré. (chloroforme).



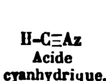
Tétrachlorure de carbone.



Gaz carbonique.



Gaz chloroxycarbonique.



Acide cyanhydrique.

Il existe un liquide éthéré très-volatil qui représente du gaz des marais mono-iodé, c'est-à-dire du gaz des marais dans lequel un atome d'hydrogène serait représenté par un atome d'iode. C'est le corps qu'on nomme iodure de méthyle CH^3I.

Expérience. Chauffons ce corps pendant longtemps dans un tube scellé avec une solution d'hydrate de potassium ; il se formera peu à peu de l'iodure de potassium et la lessive contiendra un liquide volatil spiritueux qu'il sera facile de séparer par distillation, car il *bout* à 56°. C'est le même corps qui constitue le liquide le plus vola-

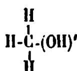
l, parmi tous ceux qui se forment par la distillation du bois : on le nomme esprit de bois.

La réaction qui lui a donné naissance est bien simple. L'iode de l'iodure de méthyle s'est porté sur le potassium. Mais l'iode étant enlevé au composé CH^3I, le carbone n'est plus uni qu'à 3 atomes d'hydrogène : il n'est plus saturé. Il s'empare donc de l'oxygène et de l'hydrogène qui étaient unis au potassium dans la potasse caustique.



$$CH^3I + KOH = CH^3.OH + KI$$

Remarquez que l'atome d'oxygène ne se porte point tout seul sur le groupe CH^3 qu'on nomme méthyle. Il est accompagné d'un atome d'hydrogène, avec lequel il est uni dans le nouveau composé qu'on nomme hydrate de méthyle. Cet oxygène, avons-nous dit, remplace l'iode de l'iodure de méthyle, mais comme il possède deux atomicités et que le carbone déjà uni à H^3 n'en peut plus prendre qu'une seule, on voit que, prenant la place de l'iode, cet atome d'oxygène ne se fixe sur le carbone que par une seule de ses atomicités, et que l'autre, restée disponible en quelque sorte, demeure saturée par un atome d'hydrogène. Celui-ci est donc entraîné dans la combinaison et est uni, non pas au carbone, mais à l'oxygène. En réalité, les choses se passent comme si un atome d'iode était remplacé par le groupe *oxhydryle* (OH), qui est monoatomique. D'après cela, les rapports entre les atomes sont représentés dans l'hydrate de méthyle par la formule suivante :



Si nous comparons les trois corps CH^3Cl, CH^3I, $CH^3(OH)$ sous le rapport de leur composition, nous constatons qu'ils renferment un élément commun, savoir le groupe CH^3, qui y est uni soit à du chlore, soit à de l'iode, soit à de l'oxhydryle OH. L'expérience nous a appris, en outre, que l'iodure de méthyle peut être transformé en hydrate. Le groupe méthyle offre donc une certaine stabilité et peut passer d'une combinaison dans une autre. C'est ce qu'on exprime en disant qu'il joue le rôle de *radical*.

Expérience. Chauffons ce même iodure de méthyle avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Parmi les produits formés, nous pourrons découvrir l'iodhydrate d'une base qui représente de l'ammonia-

que dont un atome d'hydrogène aura été remplacé par le ; méthyle. La potasse met cette base en liberté. Celle-ci const la température et à la pression ordinaires, un gaz très-solub l'eau, et doué d'une odeur ammoniacale très-vive. C'est la m mine. La réaction qui lui donne naissance est la suivante : s'empare d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque et est re ensuite par le groupe AzH^2.

$$CH^3I + AzH^3 = CH^3(AzH^2).HI$$

Iodhydrate de méthylamine.

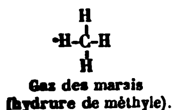
Dans la méthylamine, la quatrième atomicité de l'atome bone est donc saturée par de l'azote ; mais comme cet élém triatomique, il entraîne dans la combinaison deux atomes d gène, qui saturent les deux atomicités demeurées libres. (donc dire que la quatrième atomicité du carbone est satur la méthylamine par le groupe AzH^2. C'est ce qui est exprimé formules suivantes :

[illegible]

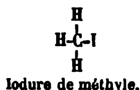
Génération des carbures d'hydrogène à plusieurs ... ues de carbone. — Les [illegible]

[illegible]

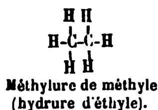
inés. L'un des atomes de carbone a attiré l'autre, échangeant lui la quatrième atomicité devenue libre par suite de la sous-on de l'iode. L'iode de l'une des molécules d'iodure de mé-a donc été remplacé par le carbone de l'autre qui s'est fixé groupe CH^3 par une seule de ses atomicités, et a entraîné la combinaison les trois atomes d'hydrogène qui saturaient les autres. Ce fait est exprimé par les formules suivantes :



Gaz des marais (hydrure de méthyle).



Iodure de méthyle.



Méthylure de méthyle (hydrure d'éthyle).

mode de génération de ce nouvel hydrogène carboné, qui ren-deux atomes de carbone, est très-digne d'intérêt. Il résulte de stitution d'un groupe méthylique à un atome d'hydrogène dans rure de méthyle. Un atome de carbone accompagné de trois nes d'hydrogène s'est fixé sur un autre atome de carbone dont mplète les atomicités. Par cet échange d'atomicités chacun des nes de carbone n'en garde que trois qui sont satisfaites par trois nes d'hydrogène. Les deux groupes méthyliques, $CH^3 + CH^3$ C^2H^6, sont donc unis par le carbone : ils tiennent ensemble grâce nité du carbone pour le carbone. Dans l'hydrate de méthyle, oupe HO (oxhydryle) est retenu au groupe CH^3 par l'affinité du ne pour l'oxygène. Dans la méthylamine, le groupe AzH^2 est au groupe CH^3 par l'affinité de l'azote pour le carbone. Dans le ylure de méthyle, c'est du carbone qui est uni à du carbone. ce que nous exprimions plus haut, en disant que les atomes corps simple possèdent une grande tendance à se souder les aux autres, de manière à s'accumuler dans une seule et même écule.

est dans cette curieuse propriété qu'il faut chercher la raison re de ces combinaisons innombrables, plus ou moins riches en es de carbone, qui constituent le domaine immense de la chi-organique.

ais il importe de faire connaître, par de nouveaux exemples, ce de de génération des composés organiques.

Le méthylure de méthyle, ou diméthyle C^2H^6, que nous avons en-dré en faisant réagir le sodium sur l'iodure de méthyle, est aussi mmé hydrure d'éthyle. *On peut le* représenter par la formule

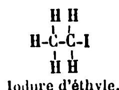
$C^2H^5.H$. Si l'on y remplace un atome d'hydrogène par un atome chlore, on obtient le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl. L'iodure d'éthyle C représente de l'hydrure dans lequel un atome d'hydrogène a remplacé par un atome d'iode.

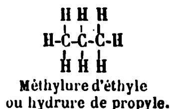
Expériences. Chauffons avec du sodium un mélange d'iodure méthyle et d'iodure d'éthyle.

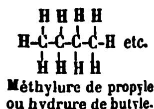
Nous trouverons, parmi les produits de la réaction, un gaz carboné C^3H^8 qui est le méthylure d'éthyle et qui résulte de la combinaison du méthyle CH^3 avec le groupe éthyle C^2H^5.

Il représente de l'iodure d'éthyle dont l'atome d'iode a été remplacé par un groupe méthyle, le carbone de ce groupe s'étant par une atomicité sur un des atomes de carbone du groupe C^2H^5.

De même, en chauffant avec du sodium un mélange d'iodure propyle C^3H^7I et d'iodure de méthyle, nous pouvons ajouter groupe propyle C^3H^7, un nouvel atome de carbone escorté de trois atomes d'hydrogène.


Iodure d'éthyle.

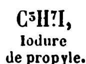

Méthylure d'éthyle ou hydrure de propyle.


Méthylure de propyle ou hydrure de butyle.

Et rien n'empêche de continuer ces additions de carbone à des carbures d'hydrogène incomplets, c'est-à-dire aux restes hydrocarbonés résultant de la soustraction de l'iode aux iodures saturés dont voici les noms et les formules :


Iodure de méthyle.


Iodure d'éthyle.

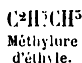

Iodure de propyle.


Iodure de butyle.


Iodure d'amyle.

On formera ainsi successivement les carbures d'hydrogène :


Méthylure de méthyle.


Méthylure d'éthyle.


Méthylure de propyle.


Méthylure de butyle.


Méthylure d'amyle.

Dans tous les cas, les atomes de carbone, unis entre eux, forment en quelque sorte, une chaîne continue, et les atomes d'hydrogène sont groupés tout autour comme des satellites.

Corps homologues. — Les carbures d'hydrogène dont nous venons d'étudier le mode de génération, présentent entre eux des rapports de composition extrêmement simples. Ils forment une série

aque terme diffère du précédent par CH^2 en plus. Ces rap-
nt apparaître clairement, si nous remplaçons les formules
ntes par les formules brutes.

CH^4	gaz des marais.
C^2H^6	hydrure d'éthyle.
C^3H^8	hydrure de propyle.
C^4H^{10}	hydrure de butyle.
C^5H^{12}	hydrure d'amyle.

oupe de carbures d'hydrogène constitue ce qu'on nomme la
mologue du gaz des marais.
nnaît beaucoup d'autres séries dont les termes présentent
ıx les mêmes rapports de composition. Et les corps qui en
tie peuvent présenter la composition la plus diverse. Tan-
ıe renferment que du carbone et de l'hydrogène. D'autres
ygène ou l'azote s'ajoutent à ces éléments : ils sont unis au
par une ou plusieurs de leurs affinités, ainsi que nous
établi plus haut.
ıns un corps organique quelconque, on parvient à remplacer
ıe d'hydrogène uni au carbone par un groupe méthylique CH^3,
ınt l'*homologue supérieur* de ce corps, c'est-à-dire le corps
liffère par CH^2 en plus. On constate une grande ressemblance
riétés physiques et chimiques entre de tels homologues.
indiquerons plus loin quelques-unes de ces séries homo-

ıcipes immédiats et espèces chimiques. — Les quatre
imples, carbone, hydrogène, oxygène, azote, sont les élé-
les plus ordinaires des combinaisons organiques. Celles que
re a répandues dans les *organes* des plantes et des animaux,
I. Chevreul a nommées *principes immédiats*, n'en renferment
utres, à la réserve du soufre qui existe dans quelques-unes.
ı a réussi à introduire artificiellement, dans les composés
ques, presque tous les autres corps simples, le chlore, le
, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium et un
and nombre de métaux.
'unissant aux atomes de carbone, de diverses manières et en
s proportions, tous ces corps simples forment une foule in-
able de combinaisons, dont chacune offre une compositic
des propriétés définies. Ces corps constituent autant d'espè

chimiques distinctes. Soumis à l'action des réactifs, ils peuvent tous se modifier de mille manières, se transformer les uns dans les autres. Tantôt leur composition se simplifie, un ou plusieurs atomes de carbone étant en quelque sorte arrachés à la chaîne. Tantôt, elle se complique par l'addition de nouveaux atomes de carbone.

Tous ces corps renferment du carbone et se distinguent les uns des autres :

1° Par le nombre des atomes de carbone qui entrent dans leur molécule ;

2° Par la nature et le nombre des autres atomes unis au carbone ;

3° Par l'arrangement de tous ces atomes dans la molécule.

On acquiert les données relatives à la composition atomique des corps organiques, par l'analyse élémentaire et par la détermination du poids de la molécule.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

Elle a pour but de déterminer la nature et les proportions des éléments que renferme un corps organique donné. Nous ne pouvons donner ici qu'une description très-sommaire des procédés qu'elle met en usage, nous bornant à ceux qui ont pour objet le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Ce sont là, en effet, avec l'oxygène, les éléments les plus ordinaires des combinaisons organiques.

Dans une substance renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, les deux premiers éléments se dosent directement dans la même opération, l'oxygène par différence. Lorsqu'un corps renferme, indépendamment des éléments précédents, de l'azote, le dosage de celui-ci fait l'objet d'une opération spéciale.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Pour déterminer la proportion de carbone et d'hydrogène que contiennent 100 parties d'une substance organique donnée, on convertit le carbone en acide carbonique qu'on recueille et qu'on pèse, et l'hydrogène en eau qu'on condense et qu'on pèse. Ces opérations s'exécutent d'après les procédés indiqués par M. Liebig.

A cet effet, la matière organique, préalablement séchée avec soin, est brûlée avec un excès d'oxyde de cuivre. Cette opération s'exécute dans un tube à combustion, en verre de Bohême, ou en verre vert ordinaire qu'on a soin de recouvrir d'une bande de clinquant *enroulée* en spirale, pour l'empêcher de se déformer et de se boursoufler

ion de la chaleur. On introduit dans ce tube de l'oxyde de ien sec, puis un mélange intime de la matière organique grand excès de cet oxyde, puis de l'oxyde de cuivre pur. ce ensuite le tube sur une grille à combustion et on le met en ication : 1° avec un tube en U, *ig* (*fig.* 120), contenant, dans ère branche, des fragments de chlorure de calcium et dans la de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique; 2° avec un nq boules *h*, dit tube de Liebig, renfermant de la potasse caus- suivi d'un petit tube en U, *i*, qui contient, dans la première , de la pierre ponce imprégnée de potasse caustique et, dans le, des fragments de potasse caustique. Ces différents appa- été pesés avec soin. Quand les choses sont ainsi disposées, fe lentement le tube à combustion en commençant par la itérieure et en reculant peu à peu l'écran de manière à porter toutes les parties du tube successivement. L'eau formée par ustion est recueillie dans le premier tube en U, l'acide car- est condensé dans le tube à potasse. L'opération terminée, la pointe effilée du tube à combustion et on met celui-ci nunication au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un re rempli d'oxygène. On fait ensuite passer un excès de ce gaz dans le tube à combustion, de manière à en chasser en- it le gaz carbonique et la vapeur d'eau qui le remplissent, le la combustion. Il ne reste plus ensuite qu'à peser le tube les tubes à acide carbonique. L'augmentation de poids qu'ils uvée indique d'un côté la quantité d'eau, de l'autre la quan- ide carbonique produits par la combustion de la matière ıe. Mais la composition de l'eau et de l'acide carbonique étant il est facile de déduire, du poids de ces deux corps, les hydrogène et de carbone que renfermait la matière analysée conséquent, la proportion de carbone et d'hydrogène que ent 100 parties de cette matière.

ure 120 représente une opération touchant à sa fin : le tube ıstion placé dans un fourneau à gaz B et communiquant, à vec les tubes *g*, *h*, *i*, destinés à recevoir les produits de la tion, à gauche avec deux grands tubes en U, remplis, le de pierre ponce imprégnée de potasse, le second de ponce ue. C'est par ces tubes qu'on fait passer, à la fin de l'opé- l'oxygène d'un gazomètre, dans le but de chasser les der- portions de gaz carbonique et de vapeur d'eau.



Fig. 120.

l'azote. — On le fait par deux procédés. Le le à brûler un poids donné de la matière orgavec un excès d'oxyde de cuivre. Le carbone de se convertit en gaz carbonique; l'hydrogène se ı ; l'azote se dégage. On reçoit les gaz azote et carune éprouvette renversée sur la cuve à mercure le la potasse caustique. Le gaz carbonique est ab- ;ste. A la fin de la combustion on chasse, par un carbonique, les gaz qui remplissent le tube. On me- 'olume du gaz azote, et de son volume on déduit son

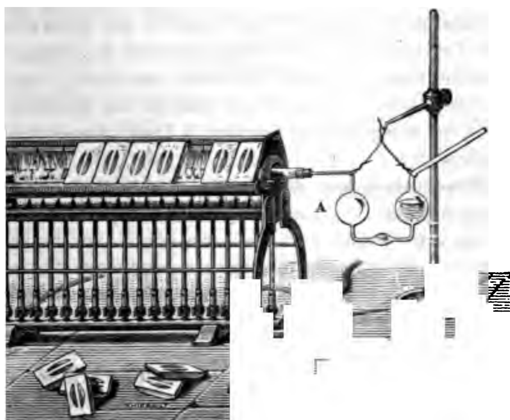


Fig. 121.

cédé (*fig.* 121) consiste à décomposer la matière or- ›ar un alcali, à une température élevée, de manière l'azote en ammoniaque. Pour cela on la mélange ; de la chaux sodée, c'est-à-dire avec de la chaux oude caustique. On chauffe le mélange au rouge ı verre réfractaire. On condense l'ammoniaque dans ›oules renfermant de l'acide chlorhydrique étendu. hlorhydrate d'ammoniaque ; l'opération terminée, quide acide qui renferme ce sel avec du chlorure

platine. On évapore, puis on reprend par l'alcool qui laisse du chlo[...] platinate d'ammonium $2(AzH^4Cl) + PtCl^4$. Celui-ci est recueilli [...] un filtre taré, puis lavé et séché. Son poids donne celui de l'[...] que renfermait la matière organique azotée. (Will et Var[...]trapp.)

On peut aussi recevoir l'ammoniaque qui se dégage dans [...] d'une solution titrée d'acide sulfurique, c'est-à-dire dans une liqu[...] acide renfermant, dans un volume déterminé, une quantité con[...] d'acide sulfurique.

On prend le titre de cet acide normal en ajoutant, à 10 [...] jusqu'à neutralisation, une liqueur alcaline étendue et en [...]tant le volume de celle-ci. On répète la même opération avec [...] 10 centimètres cubes dont l'acide a été neutralisé partiellem[...] par l'ammoniaque. A la différence entre les volumes de la liqu[...] alcaline employés dans les deux opérations, répond la quan[...] d'ammoniaque qui a saturé une partie de l'acide sulfurique [...] qu'il est très-facile de calculer à l'aide d'une simple proporti[...] (Peligot.)

Détermination du poids moléculaire des substan[...] organiques. — L'analyse élémentaire permet d'établir la com[...]sition centésimale des substances organiques. Cette donnée est [...]cieuse, mais elle est insuffisante pour fixer leur constitution [...]mique, c'est-à-dire le nombre des atomes de carbone, d'hydrog[...] d'oxygène et d'azote qui forment une seule molécule d'une [...]stance organique donnée. Mais si l'on connaissait le poids de c[...] molécule (par rapport à H pris pour unité), il serait facile d'en [...]duire la composition atomique à l'aide des données de l'analyse [...]mentaire. Prenons un exemple.

L'analyse élémentaire nous apprend que 100 parties d'acide [...]tique renferment :

Carbone	40,00
Hydrogène	6,67
Oxygène	53,33
	100,00

D'autre part, les méthodes que nous allons indiquer nous donn[...] pour le poids moléculaire de cet acide, le nombre 60 : ce qui [...] dire que la somme des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxyg[...] contenus dans une molécule d'acide acétique pèse 60.

...us pouvons donc établir les pro ortions suivantes :

... d'acide	acétique	renferment 40,00 d...	carbone,	60 en	renferment	x.
...	—	—	6,67 d'hydrogène,	60	—	y.
...	—	—	53,33 d'oxygène,	60	—	z.

D'où $x = 24$; $y = 4$; $z = 32$

...présente donc le poids des atomes de C contenus dans une molécule d'acide
. — — de — [acétique.
— — de O —

... divisant ces nombres par le poids des atomes respectifs, on le nombre des atomes de C, de H, de O, contenus dans 60 d'a... acétique, c'est-à-dire dans une molécule de cet acide.

Celle-ci renfermera donc $\frac{24}{12}$ = 2 atomes de carbone.
— $\frac{4}{1}$ = 4 atomes d'hydrogène.
— $\frac{32}{16}$ = 2 atomes d'oxygène.

...formule atomique sera $C^2H^4O^2$.

...analyse élémentaire d'une substance étant faite, il ne reste ... qu'à déterminer son poids moléculaire pour en établir la com...tion atomique. Pour cette détermination, les chimistes emploient ...ieurs procédés dont le plus sûr est la recherche de la densité ...apeur.

...ous savons, en effet, que si un atome d'hydrogène occupe un ...me, les molécules des substances organiques volatiles en occu...t deux. Pour trouver les poids de ces molécules, il suffit donc ...déterminer leurs densités de vapeur par rapport à l'hydrogène, ...t-à-dire de chercher le poids de 1 volume de leur vapeur, celui ... volume de H étant pris pour unité. En multipliant le nombre ...vé par 2, on obtient le poids de 2 volumes, c'est-à-dire le poids ...a molécule.

...ne simple détermination de densité de vapeur suffit donc pour ...tation du poids moléculaire. Ordinairement ces densités de va... sont rapportées, dans les ouvrages de physique, à celle de l'air ... pour unité. Pour les rapporter à celle de l'hydrogène, il suffit ...s multiplier par 14,44 qui est le rapport exact de la densité de ...à celle de l'hydrogène. Ainsi la densité de vapeur de l'acide acé..., déterminée à 295°, a été trouvée = 2,083. (Cahours.) Multi...t cette densité par 14,44, on a pour densité de vapeur de l'acide ...que rapportée à celle de l'hydrogène le nombre 30,08. Ce...i exprime le poids d'un volume de vapeur d'acide acétique, si ...prime le poids d'*un volume* d'hydrogène. Le poids de 2 volumes

Parmi les cas les plus importants et les plus connus de polym
citons encore ces nombreux carbures d'hydrogène qui offre
composition centésimale du gaz éthylène, ou hydrogène l
boné, et qui en diffèrent par le nombre régulièrement croissa
leurs atomes de carbone et d'hydrogène. Ces corps forment la
suivante :

C^2H^4 éthylène.
C^3H^6 propylène.
C^4H^8 butylène.
C^5H^{10} amylène.
C^6H^{12} hexylène.
C^7H^{14} heptylène.
C^8H^{16} octylène, etc.

On voit que le butylène renferme deux fois plus d'atomes d
bone et d'hydrogène que l'éthylène, que l'hexylène en renferm
fois plus.

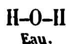
FONCTIONS DES CORPS ORGANIQUES.

Nous avons appris à connaître, dans nos études de chimie
rale, les corps les plus divers par leur composition et pai
propriétés : les uns, simples, aptes à entrer en combinaisi
autres, composés et indifférents; les premiers plus ou moin
giques dans leurs affinités, les autres comme saturés et sat
C'étaient tantôt des acides plus ou moins puissants, tant
bases, les unes hydratées comme la potasse et la soude, les
anhydres comme l'oxyde de plomb ou l'oxyde d'argent.
enfin, c'étaient des sels résultant de l'union des corps préc

En chimie organique, nous retrouvons ces diverses m
d'être des corps, nous voyons ceux-ci remplir des fonctio
rentes suivant leur composition.

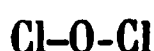
On peut dire, d'une manière générale, que les propriét
corps composés dépendent de la nature des atomes qu'ils
ment et aussi de l'arrangement de ces atomes. En traitant d
mérie, nous venons d'indiquer l'influence de cette dernière
tion. Celle de la première est plus puissante encore.

Voici deux corps, l'eau et la potasse caustique. L'un et
sont constitués d'une manière analogue par trois atomes é
taires. Ils renferment un atome d'oxygène uni à deux atom
noatomiques.


Eau.


Potasse.

nis quelle différence entre leurs propriétés ! Faut-il s'en étonsi l'on considère que l'un d'eux renferme ce métal énergique, assium, à la place de ce gaz léger, hydrogène ? De fait, la diffé-ce entre la potasse et l'eau est-elle plus grande que celle entre le assium et l'hydrogène ? Et si nous supposons à la place des deux nes d'hydrogène deux atomes de chlore, ne faudra-t-il pas que hydride hypochloreux

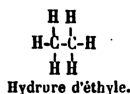


t la molécule présente une structure semblable à celle de l'eau, arte de celle-ci par ses propriétés, comme le chlore s'écarte de drogène ? C'est ainsi que la nature des éléments, que renferment corps composés, intervient comme une condition dominante s les manifestations de leurs propriétés.

es considérations suivantes sont de nature à faire ressortir la ité de cette proposition, en ce qui concerne les corps organis.

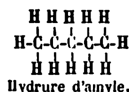
COMPOSÉS MONOATOMIQUES.

'arbures d'hydrogène saturés. — Prenons un carbure ydrogène appartenant à la série du gaz des marais (page 435), arbure C^2H^6 par exemple ; comme tous ses congénères, il aptient à la classe des composés saturés, c'est-à-dire que toutes atomicités résidant dans deux atomes de carbone sont satises par l'union de ceux-ci entre eux et aux six atomes d'hydroie.



Hydrure d'éthyle.

l en est de même de ses homologues. Les hydrures de propyle, butyle, d'amyle, sont des *carbures d'hydrogène saturés.* Pour is en convaincre, il suffit de développer la formule de l'un d'eux, l'hydrure d'amyle, par exemple :

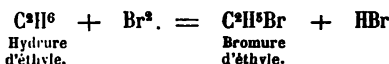


Hydrure d'amyle.

ous ces corps se montrent incapables de fixer d'autres éléments

par *addition directe;* mais ils peuvent se modifier par substitution, c'est-à-dire qu'ils peuvent échanger un ou plusieurs atomes d'hydrogène contre d'autres éléments.

Chlorures, bromures, iodures monoatomiques. — En faisant réagir le brome sur l'un quelconque de ces carbures d'hydrogène nous pourrons obtenir des composés renfermant à la place d'un atome d'hydrogène, un atome de brome

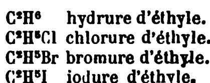


$$C^2H^6 + Br^2 = C^2H^5Br + HBr$$

Hydrure d'éthyle. — Bromure d'éthyle.

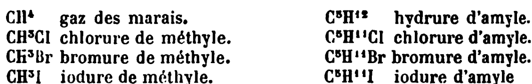
Nous avons ainsi converti un carbure d'hydrogène saturé et indifférent en un bromure.

A ce bromure correspondent un chlorure et un iodure qui possèdent la même constitution que le carbure d'hydrogène primitif et qui forment avec lui la série suivante.



C^2H^6 hydrure d'éthyle.
C^2H^5Cl chlorure d'éthyle.
C^2H^5Br bromure d'éthyle.
C^2H^5I iodure d'éthyle.

Aux autres carbures d'hydrogène correspondent des composés chlorés, bromés et iodés analogues aux précédents. Ainsi on connait les groupes de composés suivants :

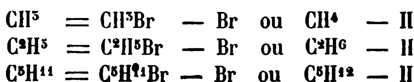


CH^4	gaz des marais.	C^5H^{12}	hydrure d'amyle.
CH^3Cl	chlorure de méthyle.	$C^5H^{11}Cl$	chlorure d'amyle.
CH^3Br	bromure de méthyle.	$C^5H^{11}Br$	bromure d'amyle.
CH^3I	iodure de méthyle.	$C^5H^{11}I$	iodure d'amyle

A tous ces corps on peut faire subir les transformations les plus diverses.

En effet, on peut les attaquer par un certain nombre de réactifs auxquels ils donnent prise, en quelque sorte, par la raison que le chlore, le brome, l'iode qu'ils renferment sont doués d'affinités énergiques.

Les restes, résultant de la soustraction du chlore, du brome ou de l'iode, entrent alors dans d'autres combinaisons. Remarquez que ces restes représentent des carbures d'hydrogène saturés auxquels on aurait enlevé un atome d'hydrogène.



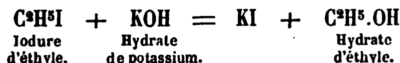
$$CH^3 = CH^3Br - Br \text{ ou } CH^4 - H$$
$$C^2H^5 = C^2H^5Br - Br \text{ ou } C^2H^6 - H$$
$$C^5H^{11} = C^5H^{11}Br - Br \text{ ou } C^5H^{12} - H$$

Les atomes de carbone que renferment ces restes CH^3, C^2H^5, C^3H^4 n'y sont plus entièrement saturés, puisqu'on leur a enlevé Cl, Br, ou I, ou H, élémenls en qui réside une atomicité. Voilà pourquoi ces restes sont capables d'entrer en combinaison ; mais, comme il ne leur manque qu'une seule atomicité, ils ne peuvent qu'en gagner une en se combinant. C'est ce qu'on exprime en disant qu'ils jouent le rôle de *radicaux monoatomiques*. Les chlorures, bromures et iodures dont ils dérivent sont qualifiés eux-mêmes de *monoatomiques*.

Alcools. — On nomme ainsi les hydrates organiques neutres qui correspondent aux chlorures, bromures ou iodures précédents.

Expérience. Chauffons de l'iodure d'éthyle avec de la potasse caustique ; l'expérience étant suffisamment prolongée, tout l'iode sera enlevé à l'iodure d'éthyle : il se formera de l'iodure de potassium, et de la liqueur alcaline nous pourrons séparer de l'alcool.

Ce corps est l'hydrate d'éthyle et s'est formé en vertu de la réaction suivante :



$$C^2H^5I + KOH = KI + C^2H^5.OH$$

Iodure d'éthyle. Hydrate de potassium. Hydrate d'éthyle.

On voit qu'il a pris naissance par double décomposition ; l'iode ayant enlevé le potassium à l'hydrate de potassium, le reste monoatomique (C^2H^5), s'est uni au reste monoatomique (OH), avec lequel il a échangé une atomicité. L'alcool est donc l'hydrate qui correspond à l'iodure C^2H^5I et au carbure C^2H^6. Aux autres carbures de la même série, correspondent des hydrates analogues : c'est la série des alcools monoatomiques qu'on peut définir en disant qu'ils dérivent des carbures d'hydrogène saturés, par la substitution du groupe oxhydryle à un atome d'hydrogène.

Ces alcools sont assez nombreux aujourd'hui. Nous nous bornerons à citer les suivants :

$CH^3.OH$ hydrate de méthyle ou alcool méthylique.
$C^2H^5.OH$ hydrate d'éthyle ou alcool éthylique.
$C^3H^7.OH$ hydrate de propyle ou alcool propylique.
$C^4H^9.OH$ hydrate de butyle ou alcool butylique.
$C^5H^{11}.OH$ hydrate d'amyle ou alcool amylique.
$C^6H^{13}.OH$ hydrate d'hexyle ou alcool hexylique.
$C^7H^{15}.OH$ hydrate d'heptyle ou alcool heptylique.
$C^8H^{17}.OH$ hydrate d'octyle ou alcool octylique, etc , etc.

Chacun des corps, qui font partie de cette série, diffère du suivant par CH^2 en moins. Tous sont liés par de grandes analogies de propriétés. Ce sont là les deux conditions qui caractérisent les corps homologues. Les alcools dont la composition générale peut être exprimée par la formule $C^nH^{2n+1}OH$ forment, en effet, une des séries homologues les plus importantes.

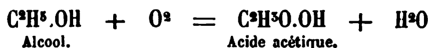
Expérience. — Chauffons un quelconque de ces alcools avec de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique ou iodhydrique. Il se formera de l'eau, et l'alcool sera converti en chlorure, bromure ou iodure monoatomique.

De fait, l'oxhydryle OH est remplacé dans cette réaction par le chlore, le brome ou l'iode.

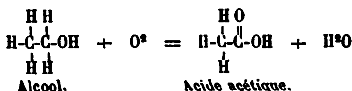


Les corps qui prennent ainsi naissance ne sont autres que les chlorures, bromures, iodures monoatomiques dont il a été question page 446. Ces expériences mettent en lumière les relations de parenté qui existent entre ces derniers composés et les hydrates correspondants qui sont les alcools.

Acides monobasiques. — L'acide acétique, qui existe dans le vinaigre, est un dérivé de l'alcool. C'est un des produits de son oxydation. Il prend naissance, entre autres circonstances, par l'oxydation des vapeurs d'alcool au contact du noir de platine, à l'air.



On voit qu'un atome d'oxygène enlève, dans cette réaction, deux atomes d'hydrogène pour former de l'eau et qu'un autre atome d'oxygène prend la place des deux atomes d'hydrogène enlevés. Le groupe éthyle C^2H^5 devient ainsi le groupe acétyle C^2H^3O, et si l'alcool est l'hydrate d'éthyle, l'acide acétique est l'hydrate d'acétyle. Nous pourrons nous rendre un compte exact de cette réaction en développant les formules de l'alcool et de l'acide acétique selon les principes que nous avons exposés page 430.



›it que dans l'alcool le second atome de carbone est en avec deux atomes d'hydrogène et avec un groupe oxhy-l, tandis que dans l'acide acétique ce même atome de car-t en rapport avec un atome d'oxygène et avec un groupe 'le.

it l'acide acétique renferme deux atomes de carbone, unis l'autre et en rapport, le premier avec H^3, le second avec Il est donc formé d'un groupe CH^3 uni à un groupe $= CO^2H$. Il existe beaucoup d'autres acides analogues à l'acide : et dérivant comme lui, par oxydation, des alcools monoato-de la série $C^nH^{2n+1}OH$. Ces acides renferment tous un groupe rboné analogue au méthyle, uni au groupe $CO^2H = CO\text{-}OH$. gène de ce dernier groupe peut être échangé facilement ıne quantité équivalente de métal. Cet hydrogène est for-basique, comme on dit, et tous les acides organiques qui ent un seul groupe CO^2H uni à un groupe hydrocarboné sont *iques* comme l'acide acétique. Les homologues de celui-ci la série suivante :

CH^2O^2	=	$H\text{-}CO^2H$	acide formique.
$C^2H^4O^2$	=	$CH^3\text{-}CO^2H$	acide acétique.
$C^3H^6O^2$	=	$C^2H^5\text{-}CO^2H$	acide propionique.
$C^4H^8O^2$	=	$C^3H^7\text{-}CO^2H$	acide butyrique.
$C^5H^{10}O^2$	=	$C^4H^9\text{-}CO^2H$	acide valérique.
$C^6H^{12}O^2$	=	$C^5H^{11}\text{-}CO^2H$	acide caproïque.
$C^7H^{14}O^2$	=	$C^6H^{13}\text{-}CO^2H$	acide œnanthylique.
$C^8H^{16}O^2$	=	$C^7H^{15}\text{-}CO^2H$	acide caprylique.
$C^9H^{18}O^2$	=	$C^8H^{17}\text{-}CO^2H$	acide pélargonique.
$C^{10}H^{20}O^2$	=	$C^9H^{19}\text{-}CO^2H$	acide caprique, etc.

ɜmière série de formules indique simplement la nature et ıre des atomes que renferment les acides de la série ; ce sont des formules brutes. La seconde série donne des ıns sur les rapports qui existent entre ces atomes. C'est ce ımme des *formules de constitution*. Elles sont plus ou moins ıées. Celles que nous avons données page 430 le sont autant sible.

rs composés. — On nomme ainsi des composés qui re-ınt des acides dont l'hydrogène basique a été remplacé par pe alcoolique.

ience. Si nous chauffons pendant longtemps un des alcools ie précédente, l'alcool ordinaire, par exemple, avec de l'acide

acétique, de l'eau sera formée, et nous pourrons séparer du mélange un liquide volatil, neutre, doué d'une odeur agréable et qu'on désigne sous le nom d'éther acétique ou d'acétate d'éthyle.

Ce corps a pris naissance en vertu de la réaction suivante :

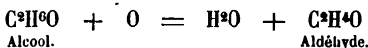


$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O.OH} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^5.O(C^2H^3O)} + H^2O$$

En le comparant à l'alcool, on constate qu'il résulte de la substitution du groupe C^2H^3O, qu'on admet dans l'acide acétique et qu'on nomme acétyle, à un atome d'hydrogène de l'alcool. Et cet atome d'hydrogène, qui est remplaçable par de l'acétyle, est celui qui est uni à l'oxygène dans l'alcool, celui qui fait partie du groupe oxhydryle. Les autres atomes d'hydrogène, ceux qui font partie du groupe (C^2H^5), ne peuvent point être remplacés par de l'acétyle.

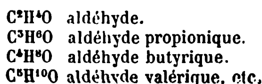
Tous les acides peuvent former avec l'alcool et, en général, avec tous les alcools des composés analogues à l'éther acétique, qu'on nomme *éthers composés*. Et la propriété, que possèdent les alcools de pouvoir *éthérifier* les acides, est générale et caractéristique pour ce groupe de composés. On nomme monoatomiques, les alcools qui n'ont besoin, pour s'éthérifier, que d'une seule molécule d'un acide analogue à l'acide acétique. Il en existe qui ne sont point compris dans la série précédente.

Aldéhydes. — L'acide acétique n'est pas le seul produit de l'oxydation de l'alcool. Il existe un intermédiaire entre ces deux corps ; il résulte de l'action d'un seul atome d'oxygène sur la molécule d'alcool, qui perd ainsi deux atomes d'hydrogène seulement. Le nouveau corps est ce qu'on nomme l'*aldéhyde.*



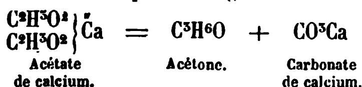
$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

C'est un liquide très-volatil, qui possède une grande tendance à s'oxyder pour se convertir en acide acétique. Il forme avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallines. Aux autres alcools $C^nH^{2n+2}O$ et aux autres acides $C^nH^{2n}O^2$ correspondent des corps analogues à l'aldéhyde, par leur composition et par leurs propriétés. Ils forment la série suivante :



C^2H^4O aldéhyde.
C^3H^6O aldéhyde propionique.
C^4H^8O aldéhyde butyrique.
$C^5H^{10}O$ aldéhyde valérique, etc.

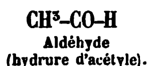
…étones. — Lorsqu'on soumet de l'acétate de chaux à la distil-
…n sèche, on obtient un liquide volatil neutre, doué d'une odeur
…atique particulière et qu'on désigne sous le nom d'acétone.



$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right\}\overset{''}{Ca} = C^3H^6O + CO^3Ca$$

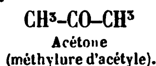
Acétate de calcium. — Acétone. — Carbonate de calcium.

…x autres acides de la série acétique correspondent des corps …gues à l'acétone, et formant avec celle-ci une série homolo- Ces acétones offrent des rapports de propriétés et de compo-… avec les aldéhydes. Comme ces dernières, elles forment avec …isulfites alcalins des combinaisons cristallines. On admet que si …hyde est l'hydrure d'acétyle, l'acétone est le méthylure d'acé- et qu'en général les acétones résultent de la substitution d'un …e alcoolique, analogue au méthyle, à un atome d'hydrogène …ldéhydes considérées comme des hydrures.



$CH^3\text{-}CO\text{-}H$

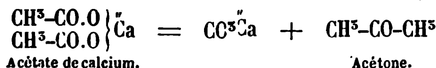
Aldéhyde (hydrure d'acétyle).



$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$

Acétone (méthylure d'acétyle).

…près cela, l'acétone renferme deux groupes méthyliques unis … groupe CO (carbonyle). Son mode de formation justifie cette …ère de voir, comme le montre l'équation suivante, où nous …oyons la formule développée de l'acide acétique (page 449).



$$\left.\begin{matrix}CH^3\text{-}CO.O\\CH^3\text{-}CO.O\end{matrix}\right\}\overset{''}{Ca} = CO^3\overset{''}{Ca} + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Acétate de calcium. — Acétone.

…lorures à radicaux d'acides. — Dans les composés pré-…nts, nous avons admis l'existence d'un groupe $C^2H^3O = CH^3\text{-}CO$, …ant en combinaison avec OH dans l'acide acétique $C^2H^3O.OH$, … l'hydrogène dans l'aldéhyde $C^2H^3O.H$, avec le méthyle dans …one $C^2H^3O.CH^3$. On connait un composé où ce même groupe …ni au chlore. Le chlorure d'acétyle $C^2H^3O.Cl$ est un chlorure …atomique, comme le chlorure d'éthyle $C^2H^5.Cl$, dont il se dis-…e par la nature électro-négative de son radical.

…périence. Je verse le chlorure d'acétyle dans l'eau. Il disparaît …ôt, avec dégagement de chaleur et formation d'acide acétique …cide chlorhydrique :



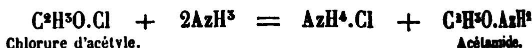
$$C^2H^3O.Cl + H^2O = C^2H^3O.OH + HCl$$

Chlorure d'acétyle. — Acide acétique.

Au chlorure d'acétyle correspondent d'autres chlorures qui renferment les radicaux d'acides analogues à l'acide acétique. Lorsqu'on les traite par l'eau ils donnent de l'acide chlorhydrique et les acides correspondants

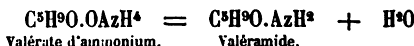
$C^3H^5O.Cl$	$C^3H^5O.OH$
Chlorure de propionyle.	Acide propionique.
$C^4H^7O.Cl$	$C^4H^7O.OH$
Chlorure de butyryle.	Acide butyrique.
$C^7H^5O.Cl$	$C^7H^5O.OH$
Chlorure de benzoyle.	Acide benzoïque.

Amides. — *Expérience.* Traitons le chlorure d'acétyle par l'ammoniaque. Il se formera du chlorure d'ammonium et un corps solide, neutre, azoté qu'on nomme acétamide.



$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + 2AzH^3 = AzH^4.Cl + \underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O.AzH^2}$$

L'acétamide a de nombreux congénères qu'on désigne sous le nom d'*amides*. Ils prennent naissance par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures organiques, analogues au chlorure d'acétyle. Ils se forment aussi par l'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux des acides monobasiques. Ceux-ci perdent, dans ces circonstances, les éléments d'une molécule d'eau et se convertissent en amides.



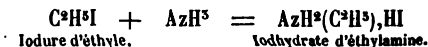
$$\underset{\text{Valérate d'ammonium.}}{C^5H^9O.OAzH^4} = \underset{\text{Valéramide.}}{C^5H^9O.AzH^2} + H^2O$$

On peut envisager les amides comme de l'ammoniaque, dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par un radical d'acide. Ainsi l'acétamide apparaît comme de l'ammoniaque dans laquelle le radical acétyle a remplacé un atome d'hydrogène.



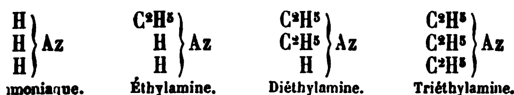
$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}} \qquad \underset{\text{Acétamide.}}{Az\begin{cases}C^2H^3O\\H\\H\end{cases}} \qquad \underset{\text{Valéramide.}}{Az\begin{cases}C^5H^9O\\H\\H\end{cases}}$$

Ammoniaques composées. — Chauffons, dans une nouvelle expérience, l'iodure d'éthyle avec de l'ammoniaque. Un des produits de la réaction sera l'iodhydrate d'une base dérivée de l'ammoniaque par la substitution d'un groupe éthylique à un atome d'hydrogène.



$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + AzH^3 = \underset{\text{Iodhydrate d'éthylamine.}}{AzH^2(C^2H^5),HI}$$

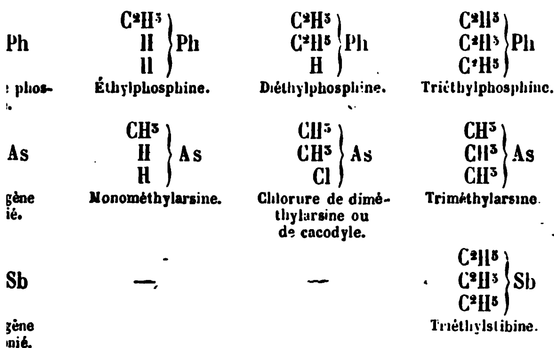
endamment de l'éthylamine, il se forme, dans cette réaction, bases éthylées parmi lesquelles nous signalerons la diéthy- et la triéthylamine. Toutes offrent la plus grande analogie mmoniaque. On peut les envisager comme de l'ammoniaque, 1, deux ou trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par 3 groupes éthyliques.



nmoniaque. Éthylamine. Diéthylamine. Triéthylamine.

utres groupes alcooliques C^nH^{2n+1} peuvent de même se er à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans l'ammo- Il en résulte des bases offrant une constitution analogue à e possèdent les bases éthylées. On les nomme *ammoniaques es.*

phines. — Arsines. — Stibines. — Aux ammoniaques ées, ou *amines*, se rattachent plusieurs séries de combinai- partenant au même type, mais dans lesquelles l'azote est é par du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine. Ces com- s dérivent des hydrogènes phosphoré, arsénié, antimonié, stitution d'un ou plusieurs groupes alcooliques à un ou s atomes d'hydrogène.



binaisons organo-métalliques. — L'éthyle et ses congé- le méthyle, l'amyle, etc., peuvent entrer en combinaison, lement avec l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine

dont ils saturent une ou plusieurs atomicités, mais avec un g
nombre de métaux proprement dits. Ainsi le zinc, qui est dia
que, peut s'unir à deux groupes éthyliques pour former le
éthyle.



Le mercure, également diatomique, peut s'unir à un ou
groupes, éthyle, méthyle, etc. Dans le second cas, la combi
est saturée ; dans le premier, elle est monoatomique (HgC²
a besoin pour être saturée de fixer un nouvel élément ou
monoatomique, de l'iode par exemple.



Mercuréthyle. Iodure de mercure-monéthyle.

Le bismuth, triatomique, peut s'unir à trois groupes éthy



Bismuth-éthyle.

Le stannotétréthyle résulte de l'union de 4 groupes éthy
avec un atome d'étain tétratomique.

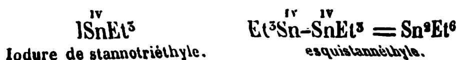


Si les quatre atomicités de l'étain ne sont pas satisfaites
produit des combinaisons non saturées.



Stannodiéthyle. Stannotriéthyle.

Le stannodiéthyle est connu à l'état de liberté; mais le st
triéthyle double sa molécule au moment où il est mis en li
Il se combine en quelque sorte avec lui-même, comme il p
combiner avec l'iode :



Iodure de stannotriéthyle. esquistannéthyle.

érivés non saturés sont aptes à entrer en combinaison avec éléments ou radicaux. Le stannotétréthyle ne jouit plus faculté.

ombinaisons dont nous venons d'indiquer l'existence, por-iom de *composés organo-métalliques*. Leur histoire est d'une iportance au point de vue de l'atomicité des métaux, c'est-à-leur capacité de saturation. Les questions théoriques qui se nt à cet ordre de faits ont été mises en lumière par les de MM. Frankland, Baeyer, Cahours.

---

eaux monoatomiq es. — Les développements précé-nt ressortir le rôle que jouent, dans la chimie du carbone, groupes carbonés qu'on qualifie de monoatomiques, parce : peuvent manifester qu'une seule atomicité. Il s'en faut omicité pour que les atomes de carbone, que renferment pes, soient entièrement saturés. Ces groupes d'atomes ou n'existent pas à l'état de liberté, mais ils peuvent passer mbinaison dans une autre, se substituant dans toutes à atome d'hydrogène ou d'un élément monoatomique quel-et y jouant, par conséquent, le rôle de cet élément. Voilà exprime en disant que les groupes dont il s'agit jouent le *adicaux monoatomiques*.

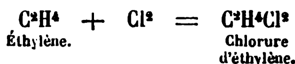
xprimer la constitution des combinaisons qui renferment roupes, et surtout les métamorphoses qu'elles peuvent su-changeant, par double décomposition, ces radicaux, il est ole de distinguer ceux-ci par des expressions uniques, oc-lans la formule une place distincte de celle des autres élé-Cela étant admis, on peut représenter par des formules ples la composition de tous les corps que nous venons de n revue, en la comparant à des composés hydrogénés, tels lrogène libre HH, ou l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammo-La notation prend alors cette forme *typique*, si claire pour étation de la plupart des réactions.

les formules typiques des combinaisons dont il a été ques-

TYPE HH	TYPE $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	TYPE $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$
$(C^2H^5)'Cl$ Chlorure d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Hydrate d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ Éthylamine.
$(C^2H^3O)'Cl$ Chlorure d'acétyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O$ Oxyde d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\\H\end{matrix}\right\}Az$ Diéthylamine.
$(C^2H^3O)'H$ Aldéhyde.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'H\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide acétique.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}Az$ Triéthylamine.
$(C^2H^3O)'CH^3$ Acétone.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O$ Acétat d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ Acétamide.

COMBINAISONS POLYATOMIQUES.

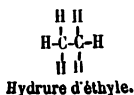
Expérience. Mêlons volumes égaux de chlore et de gaz ol fiant sur la cuve à eau. Les deux gaz vont disparaître et se co vertir en un liquide oléagineux qu'on nomme liqueur des Holla dais. Ce corps résulte de l'union d'une molécule de gaz éthylè avec une molécule (deux atomes) de chlore. C'est le chlorure d' thylène.



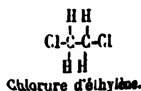
Si nous comparons le gaz éthylène C^2H^4 avec le carbure d'hyd gène saturé C^2H^6 qui renferme, comme lui, 2 atomes de carbo nous constatons qu'il en diffère par deux atomes d'hydrogène moins.



Les 6 atomicités qui résident dans le couple de deux atomes carbone ne sont donc pas saturées dans le gaz éthylène. Voilà po quoi ce gaz peut absorber directement deux atomes de chlore, de brome, ou d'iode, pour former une combinaison saturée.


Hydrure d'éthyle.


Éthylène.


Chlorure d'éthylène.

'est un *radical diatomique*. Il existe à l'état de liberté, et peut ufester les affinités qui résident en lui, en entrant directement ombinaison. Il est le chef d'une nombreuse tribu. Les corps sui ts forment avec lui la série homologue C^nH^{2n}.

C^2H^4	éthylène.
C^3H^6	propylène.
C^4H^8	butylène.
C^5H^{10}	amylène.
C^6H^{12}	hexylène.
C^7H^{14}	heptylène.
C^8H^{16}	octylène.
C^9H^{18}	nonylène.
$C^{10}H^{20}$	décylène, etc.

ous ces corps sont capables de fixer directement 2 atomes de re ou de brome. Dans les combinaisons où ils entrent, ils pren la place de deux atomes d'hydrogène. Ils peuvent passer, par le décomposition, d'un composé dans un autre. Leurs combi ons peuvent, d'ailleurs, subir diverses métamorphoses analo à celles que nous avons déjà indiquées.

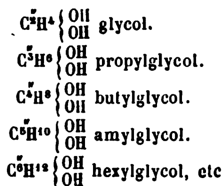
lycols. — Considérons l'éthylène. Son dibromure est $C^2H^4Br^2$. deux atomes de brome qu'il renferme peuvent être remplacés deux groupes oxhydryle. Il en résulte un dihydrate d'éthylène.



$$C^2\overset{''}{H^4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right. \qquad C^2\overset{''}{H^4}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

s *deux* atomes d'hydrogène unis à l'oxygène dans les deux pes oxhydryle peuvent être remplacés l'un et l'autre par des caux acides analogues à l'acétyle (page 458), comme le seul ne d'hydrogène de l'unique groupe oxhydryle, dans les alcools oatomiques, peut être remplacé par un radical d'acide. C'est là ractère d'un *alcool diatomique*.

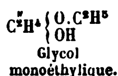
u dihydrate d'éthylène qui a été nommé *glycol* correspondent hydrates des carbures d'hydrogène homologues avec l'éthylène. connaît les glycols suivants :

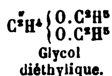


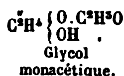
$$\overset{''}{C^2H^4}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ glycol.}$$
$$\overset{''}{C^3H^6}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ propylglycol.}$$
$$\overset{''}{C^4H^8}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ butylglycol.}$$
$$\overset{''}{C^5H^{10}}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ amylglycol.}$$
$$\overset{''}{C^6H^{12}}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ hexylglycol, etc}$$

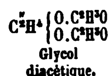
Autour de chacun de ces corps se groupent une multitude de dérivés parmi lesquels nous signalerons particulièrement des *éthers*, des *acides* et des *ammoniaques composées*.

Éthers des glycols. — Ils résultent de la substitution de radicaux d'alcools ou d'acides à l'hydrogène des groupes OH. Sans vouloir entrer ici dans des détails qui trouveront leur place plus loin, nous nous contenterons de citer quelques exemples :


Glycol monoéthylique.

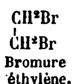

Glycol diéthylique.

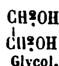

Glycol monacétique.

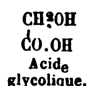

Glycol diacétique.

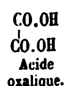
Acides diatomiques. — Considérons les acides qui se rattachent aux glycols. Ils résultent de leur oxydation. Pour en définir le mode de formation et la constitution, il est nécessaire de développer la formule des carbures d'hydrogène qui constituent les radicaux de ces glycols. Prenons l'éthylène et le glycol éthylénique. Par oxydation, celui-ci peut donner deux acides résultant, le premier de la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène, le second de la substitution de deux atomes d'oxygène à quatre atomes d'hydrogène. Les formules suivantes expriment la constitution de tous ces composés :


Éthylène.


Bromure éthylène.


Glycol.


Acide glycolique.


Acide oxalique.

Les acides glycolique et oxalique, qui résultent de l'oxydation du glycol, sont tous deux diatomiques, puisqu'ils dérivent d'un alcool diatomique. Mais le premier est monobasique parce qu'il ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène qui puisse être échangé contre un métal. Le second est bibasique, car il renferme deux atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. Cet hydrogène basique, est celui qui fait partie d'un groupe CO^2H (page 449). L'acide oxalique est formé de deux groupes CO^2H ; il est bibasique. L'acide glycolique en renferme un seul, il est monobasique. L'hydrogène uni à l'oxygène du groupe $CH^2.OH$ est celui qu'on nomme alcoolique. Il peut être remplacé par un radical d'acide, mais il ne s'échange point facilement contre un métal. Tout corps qui renferme un groupe $CH^2.OH$ est un alcool ; tout corps qui renferme un groupe CO.OH est un acide. Voilà les

et les acides définis par leur constitution. L'acide glyco-
st à la fois acide et alcool, car il renferme le groupe $CH^2.OH$,
groupe $CO.OH$.

iste une série d'acides homologues avec l'acide glycolique,
tre série homologue avec l'acide oxalique. Tous se rattachent
ılcools diatomiques superieurs.

moniaques diatomiques. — On connaît aussi des alca-
qui sont à ces alcools ce que l'éthylamine et ses homologues
ıx alcools monoatomiques. Telle est l'éthylène-diamine. Ses
ıs avec le chlorure d'éthylène et le glycol sont exprimées par
nules suivantes :

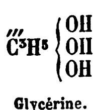

Chlorure d'éthylène.

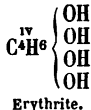

Glycol.

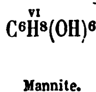

Éthylène-diamine.

›ols d'atomicité supérieure. — Il existe des alcools d'a-
:é supérieure. La glycérine, par exemple, est un alcool *tria-
e.*

ʳ admet l'existence d'un radical (C^3H^5), qui est triatomique
qu'il dérive du carbure saturé C^3H^8 par la soustraction de trois
; d'hydrogène. Dans l'érythrite, alcool tétratomique, on admet
:nce d'un radical tétratomique $(C^4H^6)^{IV} = C^4H^{10} - H^4$. Enfin, la
e sucrée neutre qu'on retire de la manne, et qui porte le nom
ınite, a été envisagée comme un alcool hexatomique. Elle a de
eux congénères parmi lesquels nous citerons d'autres ma-
sucrées, qui sont, comme elle, des alcools d'atomicité supé-
Les formules suivantes expriment la composition et les fonc-
le ces *alcools polyatomiques.*


Glycérine.


Erythrite.


Mannite.

›ur de tous ces corps viennent se grouper de nombreux dé-
:els que des éthers, des acides, etc.

ʋoit par les développements qui précèdent que les hydrates
s, qu'on nomme alcools, sont très-importants par eux-mêmes
les dérivés qui s'y rattachent, en quelque sorte, par des liens
enté. De là les éléments d'une classification naturelle des sı
s organiques.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE

Gay-Lussac a nommé cyanogène le radical de l'acide prussiq ou cyanhydrique que Scheele avait découvert en 1782. Ce radic est formé de 1 atome de carbone et de 1 atome d'azote. Dans l'acid cyanhydrique, il est uni à l'hydrogène; dans les cyanures, il e uni à des métaux.



$(CAz)'H$	$(CAz)'K$	$(CAz)^2Hg''$
Acide cyanhydrique.	Cyanure de potassium.	Cyanure de mercure.

On peut comparer les combinaisons précédentes aux chlorur correspondants :

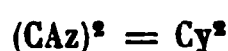


ClH	ClK	Cl^2Hg''
Acide chlorhydrique.	Chlorure de potassium.	Chlorure mercurique.

Le cyanure de potassium, chose remarquable, est isomorphe av le chlorure de potassium.

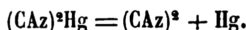
Le cyanogène, formé d'un atome de carbone et d'un atome d'azot joue donc dans les composés précédents un rôle analogue à celui d chlore. C'est un radical monoatomique. Et, de fait, l'azote triatomi que ne peut saturer que trois des quatre atomicités qui résident da un atome de carbone. Il en reste donc une qui est en quelque sort disponible. De là le pouvoir du cyanogène $(\overset{iv}{C} \equiv \overset{'''}{Az})'$ de fonctionne comme un radical monoatomique.

CYANOGÈNE.



$$(CAz)^2 = Cy^2$$

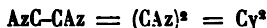
Préparation. — On chauffe du cyanure de mercure dans une petite cornue munie d'un tube de dégagement. Le mercure se volatilise et il se dégage un gaz qu'on recueille sur la cuve à mercure. Il reste dans la cornue une masse solide brune qui possède la même composition que le cyanogène et qu'on désigne sous le nom de *paracyanogène*.



$$(CAz)^2Hg = (CAz)^2 + Hg.$$

Composition et propriétés. — Le cyanogène est un gaz in- e et doué d'une forte odeur d'amandes amères. Il est coercible,

té est égale à 1,8064 par rapport à l'air. Rapportée à l'hy-
, elle est = 26. C'est le cyanogène libre.
st séparé du mercure qui tapisse en petites gouttes la
la cornue. L'atome de mercure était combiné avec deux
(CAz), qui sont demeurés unis l'un à l'autre, dans le
s'est dégagé. Celui-ci renferme CAz uni à CAz. Sa for-
t :

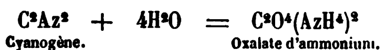


$$AzC\text{-}CAz = (CAz)^2 = Cy^2$$

es de ce gaz renferment deux atomes de carbone et 2 ato-
zote.
composition peut se déduire de l'analyse eudiométrique.
ience. J'introduis dans un eudiomètre à mercure 2 volumes
ogène et 4 volumes d'oxygène. Je fais passer l'étincelle élec-
une lumière bleue éclate et le volume du gaz n'est pas
Et si je fais passer de la potasse caustique dans l'eudiomè-
6 volumes du mélange vont se réduire à deux.

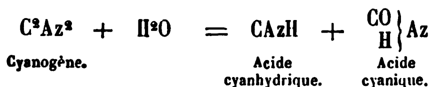
nes de CO^2 se sont donc formés;
nes d'azote sont restés;
nes de cyanogène renferment donc le carbone contenu dans $2CO^2$,
e C^2, et Az^2.
qu'on exprime en disant que la formule du cyanogène $C^2Az^2 = Cy^2$
2 volumes.

nogène brûle à l'air avec une flamme pourpre, en donnant
carbonique et de l'azote.
en dissout 4 fois son volume. Abandonnée à elle-même,
lution laisse déposer des flocons bruns. Elle retient en dis-
de l'urée, du carbonate d'ammoniaque, du cyanhydrate
niaque, de l'oxalate d'ammoniaque.



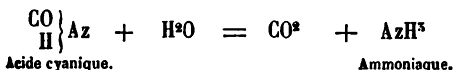
$$C^2Az^2 + 4H^2O = C^2O^4(AzH^4)^2$$

Cyanogène. — Oxalate d'ammonium.



$$C^2Az^2 + H^2O = CAzH + \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanogène. — Acide cyanhydrique. — Acide cyanique.



$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}Az + H^2O = CO^2 + AzH^3$$

Acide cyanique. — Ammoniaque.

moniaque formée dans cette dernière réaction s'unit,

tre part, à une portion de l'acide cyanique pour former du cyanate d'ammonium qui se convertit en urée. (Voy. plus loin.)

Expérience. Je chauffe dans une cloche courbe sur le mercure un fragment de potassium dans du gaz cyanogène. Une vive lumière se montre tout à coup. Le potassium devient incandescent en s'unissant au cyanogène. Il se forme du cyanure de potassium.



$$(CAz)^2 + K^2 = 2CAzK$$

Dans cette réaction le cyanogène entre en combinaison directe avec un métal. Il se comporte comme un corps simple, tel que le chlore.

Le paracyanogène que nous avons mentionné plus haut est un polymère du cyanogène. Lorsqu'on le chauffe brusquement au rouge, il se transforme complétement en cyanogène gazeux.

ACIDE CYANHYDRIQUE.



$$CAzH = CyH$$

Préparation. — Gay-Lussac préparait l'acide cyanhydrique en chauffant le cyanure de mercure avec l'acide chlorhydrique.

Un procédé plus facile consiste à décomposer par l'acide sulfurique le prussiate de potasse ou ferrocyanure de potassium. On chauffe dans une cornue 8 parties de ce sel, en poudre, avec 9 parties d'acide sulfurique, préalablement étendu de 14 parties d'eau.

Le col de la cornue est dirigé en haut, de telle sorte que les vapeurs aqueuses s'y condensent, et que l'eau condensée reflue dans la cornue, tandis que les vapeurs de l'acide prussique, qui est très-volatil, vont traverser d'abord un tube rempli de chlorure de calcium et se condenser plus loin, dans un ballon récipient, bien refroidi, dans lequel on introduit des fragments de chlorure de calcium. Celui-ci déshydrate entièrement l'acide cyanhydrique.

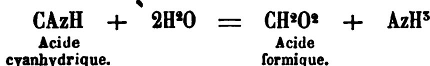
Propriétés. — Cet acide est un liquide incolore, limpide, très-volatil, doué d'une odeur pénétrante d'amandes amères. Sa densité est égale à 0,7058 à + 7°. Il bout à 26°,5. Il se prend à — 15° en une masse cristalline.

Il rougit à peine la teinture de tournesol. Au contact d'un corps incandescent, il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche, légèrement teintée de violet.

andonné à lui-même à l'état de pureté il ne se conserve pas. Il it, et finit par se convertir en une masse brune solide.

se dissout dans l'eau en toutes proportions.

rsqu'on mêle l'acide cyanhydrique avec son volume d'acide hydrique concentré, le mélange s'échauffe, et laisse déposer tôt des cristaux abondants de sel ammoniac : l'eau mère rene de l'acide formique.



$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + 2H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + AzH^3$$

acide cyanhydrique peut fonctionner vis-à-vis des hydracicomme une ammoniaque composée $Az(CH)'''$ (*formonitrile*). Il it avec élévation de température aux acides chlorhydrique, ahydrique, iodhydrique pour former des composés, tels que $H)'''HCl$ et $Az(CH)'''IH$, comparables aux sels d'ammoniaque. ces composés cristallins, les bases anhydres peuvent déplacer de cyanhydrique, comme elles déplacent l'ammoniaque dans sels ammoniacaux : ainsi



$$Az(CH).HCl + 2AzH^3 = AzH^4Cl + Az(CH)AzH^3$$

oxyde de cuivre déplace de même l'acide cyanhydrique dans le nhydrate de formonitrile.

es acides oxygénés organiques ne s'unissent à l'acide cyanhyque que difficilement et à une température élevée.

a connaissance de ces faits intéressants est due à M. Armtier.

'acide cyanhydrique est le plus rapide et le plus redoutable des sons. Une goutte déposée sur l'œil d'un lapin suffit pour faire ir cet animal, au bout de quelques instants, à la suite de consions terribles.

On caractérise l'acide cyanhydrique à l'aide des expériences suintes :

Expériences. 1° Je verse une solution d'acide cyanhydrique dans e solution d'azotate d'argent : il se forme un précipité blanc de nure d'argent. Convenablement séché, ce cyanure laisse dégager cyanogène lorsqu'on le chauffe.

2° Dans un mélange de sulfate ferrique et de sulfate ferreux en lution, je verse une goutte d'acide cyanhydrique, puis un excès de tasse caustique. Il se forme un précipité épais et foncé que je

bouillante et dans 4 parties d'eau froide. Il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe avec des corps riches en oxygène, tel que le peroxyde de manganèse, on le convertit en cyanate de potassium, le fer lui-même passant à l'état de peroxyde.

Fondu avec le soufre, il se convertit en sulfocyanate de potassium CAzSK.

Le ferrocyanure de potassium précipite un grand nombre de solutions métalliques. Voici la composition de quelques-uns de ces ferrocyanures insolubles, formés par double décomposition.

Ferrocyanure de zinc	$Cy^6Fe\,\overset{''}{Zn}{}^2$	précipité blanc.
Ferrocyanure de cuivre	$Cy^6Fe\,\overset{''}{Cu}{}^2$	précipité marron.
Ferrocyanure de plomb	$Cy^6Fe\,\overset{''}{Pb}{}^2$	précipité blanc.
Ferrocyanure d'argent	$Cy^6Fe\,\overset{'}{Ag}{}^4$	précipité blanc.

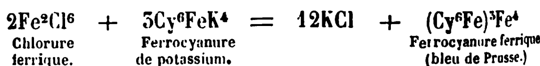
On sait que le ferrocyanure de potassium forme un précipité blanc bleuâtre dans les sels ferreux. Ce précipité renferme :



$$Cy^6Fe\left\{\begin{matrix}\overset{''}{Fe}\\K^2\end{matrix}\right.$$

Il est identique avec le dépôt blanc bleuâtre qui se forme lorsqu'on chauffe le ferrocyanure de potassium avec l'acide sulfurique étendu.

Bleu de Prusse $(Cy^6Fe)^3(Fe^2)^2$. — C'est le précipité bleu foncé qu'on obtient en versant une solution de ferrocyanure de potassium dans un sel ferrique.



$$\underset{\text{Chlorure ferrique.}}{2Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{3Cy^6FeK^4} = 12KCl + \underset{\text{Ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse.)}}{(Cy^6Fe)^3Fe^4}$$

Le bleu de Prusse du commerce se présente en morceaux ordinairement cubiques, offrant une belle couleur bleue et des reflets cuivrés.

Calciné au contact de l'air, il laisse un résidu de peroxyde de fer. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides faibles. L'acide oxalique le dissout ; cette solution est employée comme encre bleue.

FERRICYANURE DE POTASSIUM.

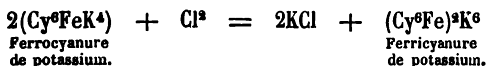
(PRUSSIATE ROUGE DE POTASSE).



$$(Cy^6Fe)^2K^6$$

Ce beau sel, découvert par Léopold Gmelin, prend naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de ferro-

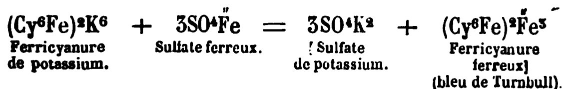
ıre de potassium. Il se forme du chlorure de potassium et du ·yanure qui colore la liqueur en brun vert foncé. Par l'évapo- ı, elle laisse déposer le nouveau sel, qu'on purifie par une ıde cristallisation. Le chlorure de potassium reste dans les mères.


$$2(Cy^6FeK^4) + Cl^2 = 2KCl + (Cy^6Fe)^2K^6$$
Ferrocyanure de potassium. — Ferricyanure de potassium.

ferricyanure de potassium forme de magnifiques prismes cli- ombiques d'un beau rouge de rubis. Ces cristaux sont an- es.

ı renferment $Cy^{12}Fe^2.K^6$. On peut y admettre l'existence d'un ɑl hexatomique $Cy^{12}Fe^2$ formé par l'union de 2 radicaux fer- ınogène. $(Cy^6Fe\text{-}Cy^6Fe)^{VI}$ = ferricyanogène.

ferricyanure de potassium se dissout dans 3,8 parties d'eau e et dans une quantité moindre d'eau bouillante. La solution 'un brun jaune foncé. Elle ne précipite point les sels ferri- Dans les sels ferreux elle donne un précipité bleu ana- au bleu de Prusse et qu'on désigne sous le nom de *bleu de bull.*


$$(Cy^6Fe)^2K^6 + 3SO^4\overset{''}{Fe} = 3SO^4K^2 + (Cy^6Fe)^2\overset{''}{Fe}{}^3$$
Ferricyanure de potassium. — Sulfate ferreux. — Sulfate de potassium. — Ferricyanure ferreux (bleu de Turnbull).

NITROFERROCYANURES.

ɜ sels, qui ont été découverts par M. Playfair, prennent nais- ɜ par l'action de l'acide azotique sur certains ferrocyanures .ns. Le plus connu est le *nitroferrocyanure de sodium*, qu'on ıne quelquefois *nitroprussiate de soude.*

. le prépare en oxydant par l'acide azotique étendu le ferrocya- de potassium. En évaporant, on obtient des cristaux d'azotate otassium et un dépôt d'oxamide. L'eau mère saturée par le ɔnate de sodium donne du nitroprussiate de sodium qui cris- ɜe par l'évaporation, et qu'on purifie par de nouvelles crist- .ons.

sel se présente en gros prismes orthorhombiques, roug ɜ. Sa composition est représentée par la formule $Cy^5(AzO)F$ H^2O. Sa solution aqueuse qui est d'un rouge brun, donne

les solutions des sulfures alcalins une coloration pourpre trè intense, mais fugace.

CHLORURES DE CYANOGÈNE.

On en connaît deux, un chlorure CyCl, liquide au-dessous 15°5, et un chlorure solide Cy^3Cl^3 : ces deux chlorures offrent curieux exemple de polymérie.

Chlorure de cyanogène liquide. CyCl = CAzCl. — On le pré pare en dirigeant un courant de chlore sur du cyanure de mer cure, ou mieux, dans une solution aqueuse d'acide cyanhydriq qu'on a soin de maintenir à la température de 0°. Il se forme l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène.



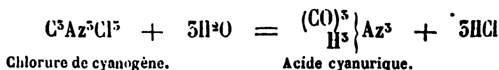
$$CAzH + Cl^2 = CAzCl + HCl$$

En chauffant doucement la solution saturée de chlore, on en dé gage du chlorure de cyanogène qu'on fait passer à travers un tu renfermant du chlorure de calcium et qu'on condense dans un ré cipient refroidi.

Convenablement purifié, le chlorure de cyanogène est un liqui incolore, doué d'une odeur très-pénétrante et qui irrite fortem les yeux. Il bout à 15°,5. Il se solidifie à — 5° ou — 6°. Pur, il se conserve sans altération ; mais lorsqu'il renferme une trace de chlore, il se convertit bientôt en chlorure solide.

Chlorure de cyanogène solide. $Cy^3Cl^3 = C^3Az^3Cl^3$. — Ce corps résulte de la transformation polymérique que subit spontanément, dans certaines circonstances, le chlorure liquide. On peut l'ob- tenir aussi en exposant l'acide cyanhydrique à l'action du chlore au soleil.

C'est un corps solide, cristallisable en aiguilles jaunes brillantes ou en lamelles. Il fond à 140°. Il bout à 190°. Il est doué d'une odeur irritante particulière. L'eau bouillante le décompose immé- diatement en acide chlorhydrique et en acide cyanurique.



$$C^3Az^3Cl^3 + 3H^2O = \left.\begin{matrix}(CO)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3 + 3HCl$$

Chlorure de cyanogène. Acide cyanurique.

·omure et Iodure de cyanogène. — Il existe un bromure 'odure de cyanogène qui correspondent l'un et l'autre au

re liquide. Ils prennent naissance par l'action du brome ou de sur le cyanure de mercure. Ces corps simples décompo- cyanure de mercure avec formation de bromure ou d'iodure ercure, l'excès de brome ou d'iode s'unissant au cyanogène ormer un bromure ou un iodure de cyanogène.

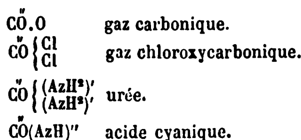
romure de cyanogène CAzBr est solide et cristallise en cubes its. Il fond à $+4°$ et se vaporise à $+15°$.

dure de cyanogène CAzI se sublime spontanément en belles les incolores, lorsqu'on place au fond d'un vase un mélange et de cyanure de mercure. Il se forme de l'iodure mercurique. dure de cyanogène est très-volatil et vénéneux. Son odeur énétrante.

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CARBONE

gaz oxyde de carbone joue le rôle d'un radical diatomique. Il apable de fixer 1 atome d'oxygène pour former le gaz carboni- 2 atomes de chlore pour former le gaz chloroxycarbonique e 221).

peut aussi s'unir à 2 restes AzH^2, qui sont monoatomiques e qu'ils représentent de l'ammoniaque moins un atome d'hy- gène ; enfin, il peut s'unir à un reste AzH, qui est diatomique, e qu'il représente de l'ammoniaque moins 2 atomes d'hydro- e. Les combinaisons ainsi formées possèdent la constitution ante :



es deux dernières combinaisons peuvent être envisagées comme vées du type ammoniaque.

acide cyanique dérive de 1 molécule d'ammoniaque par la sub- tion du radical diatomique CO qu'on a nommé carbonyle, à mes d'hydrogène.



L'urée dérive de 2 molécules d'ammoniaque par la substitution du radical carbonyle à 2 atomes d'hydrogène.



$$Az^2\begin{cases}H^2\\H^2\\H^2\end{cases}\qquad Az^2\begin{cases}(CO)''\\H^2\\H^2\end{cases}$$

Urée.

L'urée est donc la *diamide carbonique*.

ACIDE CYANIQUE.



COAzH

MM. Liebig et Wœhler ont obtenu cet acide en soumettant l'acide cyanurique à la distillation sèche. Une molécule de cet acide, qui est un polymère de l'acide cyanique, se dédouble en cette circonstance en trois molécules d'acide cyanique.



$$C^3O^3Az^3H^3 = 3COAzH$$

Acide cyanurique. Acide cyanique.

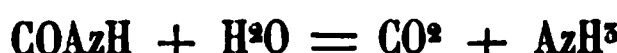
Ce dernier acide se condense à quelques degrés au-dessous de 0 en un liquide incolore doué d'une odeur forte et irritante. Il est très-peu stable. Dès qu'on le sort du mélange réfrigérant où il s'est condensé, il fait entendre, à quelques degrés au-dessus de 0°, des pétillements et de légères explosions, et se convertit, par suite d'une transformation moléculaire, en une masse blanche amorphe qu'on nomme *cyamélide*. Ce dernier corps se forme d'ailleurs en même temps que l'acide cyanique par la distillation sèche de l'acide cyanurique.

Cyanate de potassium. COAzK. — Pour préparer ce corps, on fait un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium bien sec avec 1 partie de peroxyde de manganèse desséché et en poudre très-fine. On introduit ce mélange dans une capsule en tôle à fond plat qu'on chauffe au rouge obscur. On remue continuellement la masse : on la voit alors noircir, puis entrer en demi-fusion ; après le refroidissement, on la réduit en poudre et on l'épuise à chaud par l'alcool à 80° centigrades. Par le refroidissement, les solutions alcooliques filtrées laissent déposer le cyanate de potassium sous forme de cristaux lamelleux, transparents, anhydres.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool con- froid.

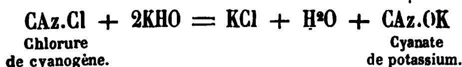
ience. Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution

de cyanate de potassium : il se dégage du gaz carbonique
: vive effervescence. La liqueur renferme du chlorure d'am-
:.



$$COAzH + H^2O = CO^2 + AzH^3$$

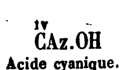
ıte un isomère de ce cyanate de potassium; cet isomère se
otamment par l'action de chlorure de cyanogène sur la po-
Bannow.)



$$CAz.Cl + 2KHO = KCl + H^2O + CAz.OK$$

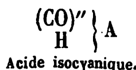
Chlorure de cyanogène. Cyanate de potassium.

rate correspondant à ce sel de potassium serait le véritable
anique, dont M. Cloëz a découvert l'éther (page 500). Le
; actuellement connu sous le nom d'acide cyanique ne mé-
ce nom. En effet, il ne représente pas un composé du
ne, mais une combinaison de l'oxyde de carbone, la *carbo-*
On devrait le nommer *acide isocyanique*. Les formules sui-
rendent compte de cette curieuse isomérie :



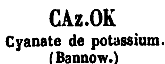
$\overset{iv}{C}Az.OH$

Acide cyanique.



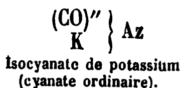
$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ H\end{matrix}\right\}A$

Acide isocyanique.



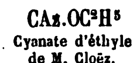
$CAz.OK$

Cyanate de potassium. (Bannow.)



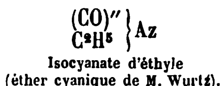
$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ K\end{matrix}\right\}Az$

Isocyanate de potassium (cyanate ordinaire).



$CAz.OC^2H^5$

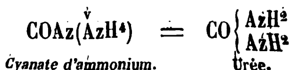
Cyanate d'éthyle de M. Cloëz.



$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$

Isocyanate d'éthyle (éther cyanique de M. Wurtz).

ıate d'ammonium. — Ce sel se forme lorsqu'on dirige
:urs d'acide cyanique dans un ballon renfermant du gaz
iac. C'est une masse solide, blanche, très-soluble dans l'eau.
tion aqueuse, traitée par l'acide chlorhydrique, dégage du
bonique comme la solution du cyanate de potassium. Lors-
'abandonne à lui-même pendant quelques jours, en solution
e, ou qu'on fait bouillir cette solution, le cyanate d'ammo-
e convertit en urée.



$$COAz(\overset{v}{Az}H^4) = CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\end{matrix}\right.$$

Cyanate d'ammonium. Urée.

URÉE.



CH^4Az^2O

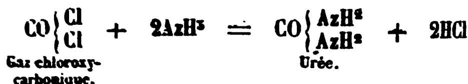
Ce corps, entrevu par Rouelle le jeune en 1773, est le principe plus abondant de l'urine dont Fourcroy et Vauquelin l'ont reti[ré] à l'état de pureté en 1799. M. Wœhler, le premier, a obtenu l'u[rée] artificiellement en unissant l'acide cyanique à l'ammoniaque.



$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{COAzH} + H^3Az = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

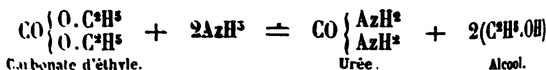
Cette découverte offre le premier exemple de la synthèse d['un] corps organique.

L'urée se forme encore par l'action du gaz chloroxycarbo[nique] sur l'ammoniaque. (Natanson.)



$$\underset{\text{Gaz chloroxy-carbonique.}}{CO\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + 2AzH^3 = \underset{\text{Urée.}}{CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} + 2HCl$$

Elle prend aussi naissance par l'action de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle.



$$\underset{\text{Carbonate d'éthyle.}}{CO\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.} + 2AzH^3 = \underset{\text{Urée.}}{CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{2(C^2H^5.OH)}$$

Ces réactions démontrent que l'urée est l'amide de l'acide carbonique, c'est-à-dire la diamide carbonique. De fait, elle représente du carbonate d'ammonium neutre (page 153), moins 2 molécules d'eau.



$$CO^3\left\{\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right. - 2H^2O = CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Préparation. — 1° Pour retirer l'urée de l'urine, on concentre celle-ci au bain-marie en consistance sirupeuse ; on laisse refroidir et l'on ajoute un excès d'acide azotique froid. La liqueur se prend en une masse de cristaux qui sont ordinairement colorés en jaune brun. On les fait égoutter, on les lave à l'eau glacée, puis on redissout dans l'eau chaude, et l'on ajoute à la solution du charbon animal lavé à l'acide chlorhydrique. On chauffe au bain-marie [pendan]t quelques instants, puis on filtre. Par le refroidissement on [obtient] des cristaux incolores d'azotate d'urée.

s délaye dans l'eau, et l'on ajoute peu à peu une solution trée de carbonate de potassium jusqu'à ce que toute efferves- ait cessé. Il se dégage du gaz carbonique et il se forme de e de potassium. L'urée est mise en liberté. On évapore la à siccité au bain-marie et l'on épuise le résidu par l'alcool L'urée se dissout, l'azotate de potassium reste. La solution que étant concentrée, l'urée cristallise.

ı prépare du cyanate de potassium en chauffant sur une pla- tôle 28 parties de ferrocyanure de potassium bien sec et ties de peroxyde de manganèse, ainsi que nous l'avons indi- ge 470. On pulvérise grossièrement la masse refroidie, et on e par l'eau froide, qui dissout le cyanate de potassium. A la filtrée on ajoute 20 parties de sulfate d'ammonium, et l'on e à siccité, au bain-marie. Le résidu est épuisé par l'alcool nt qui dissout l'urée et laisse du sulfate de potassium.

s cette opération, le cyanate de potassium et le sulfate d'am- m forment, par double décomposition, du sulfate de potas- t du cyanate d'ammonium qui se convertit en urée.

priétés. — L'urée se sépare de sa solution aqueuse en longs es aplatis et striés. La solution alcoolique la laisse quelquefois er en prismes à base carrée.

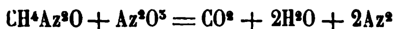
cristaux sont incolores ; ils possèdent une saveur fraîche. Ils solvent dans leur poids d'eau à 15°, et dans 5 parties d'alcool d'une densité de 0,816. Ils sont très-peu solubles dans l'éther.

érience. J'ajoute une solution d'urée à une solution concentrée lorure de chaux. Il se produit immédiatement un abondant gement de gaz, mélange d'azote et de gaz carbonique. L'urée se it entièrement.



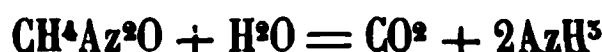
$$CH^4Az^2O + H^2O + 3Cl^2 = CO^2 + Az^2 + 6HCl$$

solution aqueuse de chlore agit comme le chlorure de chaux. cide azoteux détruit instantanément l'urée en formant de l'eau, az carbonique et de l'azote.



$$CH^4Az^2O + Az^2O^3 = CO^2 + 2H^2O + 2Az^2$$

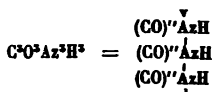
rsqu'on chauffe une solution d'urée à 140° dans un tube scellé, e dédouble : absorbant les éléments de l'eau, elle se convertit arbonate d'ammoniaque



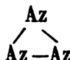
$$CH^4Az^2O + H^2O = CO^2 + 2AzH^3$$

Cette transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque s'accomplit spontanément dans l'urine ancienne, sous l'influence d'un ferment spécial. (Van Tieghem.)

Action de la chaleur sur l'urée. Acide cyanurique. — L'urée fond à 120°. Lorsqu'on la porte rapidement à une température plus élevée, elle dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu blanc qui est l'*acide cyanurique*. Ce corps est l'acide tricyanique



Il résulte de la combinaison de 3 molécules d'acide cyanique qui se condensent en une seule, et qui se lient l'une à l'autre par l'azote que chacune d'elles renferme. C'est ce qui est indiqué dans la formule par les traits d'union, qui marquent les échanges d'affinité entre l'azote pentatomique. De fait, les trois atomes d'azote sont disposés en une sorte d'anneau, de façon que chacun d'eux échange une atomicité avec son voisin



L'acide cyanurique est peu soluble dans l'eau froide. Il se dépose en petits cristaux incolores de sa solution aqueuse bouillante. Il renferme alors 2 molécules d'eau de cristallisation.

Soumis à la distillation sèche, il se convertit en acide cyanique.

Combinaisons de l'urée avec les acides. — Si l'on verse de l'acide azotique dans une solution concentrée d'urée, la liqueur se prend en une masse de cristaux blancs, lamelleux, qui sont de l'azotate d'urée CH^4Az^2O,AzO^3H.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils rougissent fortement le tournesol. Il se décomposent à 140° en dégageant une grande quantité de gaz.

On connaît aussi un chlorhydrate d'urée CH^4Az^2O,HCl et un oxalate d'urée $2CH^4Az^2O,C^2H^2O^4$. Ce dernier sel se précipite en petits cristaux incolores et grenus, lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'acide oxalique à une solution concentrée d'urée.

Combinaisons de l'urée avec les oxydes et avec les sels.

existe plusieurs combinaisons d'urée et d'oxyde mercurique.

rennent naissance soit par l'action directe de l'oxyde mercu-

sur l'urée qui dissout cet oxyde, soit par la réaction du su- çorrosif ou de l'azotate mercurique sur l'urée qui est préci- par ces deux sels. L'oxyde d'argent, récemment précipité, se rtit, dans une solution d'urée, en une poudre grise, combi- n d'urée et d'oxyde d'argent.

mi les combinaisons que l'urée peut former avec divers sels, s importante résulte de l'action du chlorure de sodium sur ce . Ce sont des cristaux incolores, appartenant au type du prisme hombique et renfermant $CH^4Az^2O + NaCl + H^2O$.

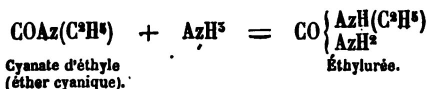
URÉES COMPOSÉES.

désigne sous le nom d'*urées composées* des combinaisons qui ent de l'urée par la substitution de divers radicaux alcooliques drogène. On les obtient soit en faisant réagir l'acide cyanique s ammoniaques composées, soit en traitant les éthers cyaniques ammoniaque ou par les ammoniaques composés. (Ad. Wurtz.)



$$COAzH + Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right. = CO\left\{\begin{matrix}AzH(C^2H^5)\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Acide cyanique. Éthylamine. Éthylurée.



$$COAz(C^2H^5) + AzH^3 = CO\left\{\begin{matrix}AzH(C^2H^5)\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Cyanate d'éthyle (éther cyanique). Éthylurée.

ici la nomenclature et la composition des principales urées posées :

CH^4Az^2O	urée.
$CH^3(CH^3)Az^2O$	méthylurée.
$CH^3(C^2H^5)Az^2O$	éthylurée.
$CH^2(C^2H^5)^2Az^2O$	diéthylurée.
$CH(C^2H^5)^3Az^2O$	triéthylurée.
$CH^3(C^5H^{11})Az^2O$	amylurée.
$CH^3(C^6H^5)Az^2O$	phénylurée.
$CH^2(C^6H^5)^2Az^2O$	diphénylurée.

SULFOCYANATE DE POTASSIUM.



CSAzK

sel, qu'on nomme quelquefois sulfocyanure de potassium, ré- au cyanate. L'atome d'oxygène de celui-ci s'y trouve remplacé un atome de soufre.

Pour le préparer on chauffe au rouge obscur, dans un matras ou dans un creuset, un mélange de deux parties de ferrocy de potassium avec une partie de fleur de soufre. Après le re dissement, on dissout la masse dans l'eau, on filtre et on aj la liqueur du carbonate de potassium tant qu'il se forme un pr pité de carbonate ferreux. On filtre de nouveau, on évapore à cité, on épuise le résidu par l'alcool et l'on abandonne la soluti l'évaporation spontanée.

Le sulfocyanate de potassium cristallise en longs prismes stri qui ressemblent au salpêtre, ou en aiguilles terminées par un poi tement à 4 faces. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau dans l'alcool.

La solution de sulfocyanate de potassium produit dans les s ferriques une coloration rouge de sang intense, due à la formati d'un sulfocyanate ferrique.

Sulfocyanate d'ammonium CSAz (AzH^4). — Ce corps corr pond au cyanate d'ammonium. On le rencontre dans les eaux purification du gaz de l'éclairage. Lorsqu'on le chauffe à 170°, il convertit en urée sulfurée $CS\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$ fusible à 140°. (Reynolds.)

Les sulfocyanates présentent une isomérie toute semblable celle qui a été signalée pour les cyanates (page 471).

ALCOOLS MONOATOMIQUES ET DÉRIVÉS

Les composés que nous allons étudier font partie de la gran classe des alcools (p. 447). Ce sont des hydrates neutres, dériv d'un carbure d'hydrogène par la substitution du radical oxhydryle à un atome d'hydrogène. Parmi ces corps, les plus importants so ceux qui se rattachent à l'alcool ordinaire ou hydrate d'éthyle, dont nous avons indiqué la série page 447. L'esprit de bois hydrate de méthyle est le terme le plus simple de cette série. I étudiant ses combinaisons, en 1835, MM. Dumas et Peligot ont, l premiers, appelé l'attention sur la fonction « alcool. »

COMBINAISONS MÉTHYLIQUES.

On peut y admettre l'existence d'un radical CH^3 auquel on a don le nom de méthyle. L'esprit de bois est l'hydrate, le gaz de

...t l'hydrure de méthyle. A cet hydrure correspondent un chlo-
un bromure, un iodure. Le chloroforme est le chlorure de
le dichloré, ou l'hydrure de méthyle trichloré. A l'hydrate de
le se rattachent les sels de méthyle, résultant de l'action des
sur ce corps, et qui sont à l'hydrate de méthyle ce que les
potassium sont à l'hydrate de potassium. Ce sont les éthers
liques composés. Les formules suivantes feront comprendre
ations qui existent entre tous ces corps :

C^2H^3H	[illegible]
Hydrure de méthyle.	Hydrate de méthyle.
C^2H^3Cl	[illegible]
Chlorure de méthyle.	[illegible] de méthyle.
C^2HCl^3	[illegible]
Chloroforme.	Acétate de méthyle.

...s décrirons ces combinaisons d'une manière très-[illegible]

HYDRURE DE MÉTHYLE OU HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ.

(GAZ DES MARAIS.)

C^2H^4

...gaz inflammable qui se dégage de la vase des marais est l'hydro-
...protocarboné impur. Le même gaz fait souvent irruption dans
...leries des mines de houille. C'est le grisou ou feu terrou des
...urs (page [illegible]). Le gaz hydrogène protocarboné se produit
...ciellement par l'action d'un excès d'alcali sur l'acide acétique.
...z et Dumas.)

...éparation. — Pour le préparer, on chauffe fortement, dans
...cornue ou dans un ballon de verre muni d'un tube de dégage-
..., 1 partie d'acétate de sodium sec et 1 partie de soude caustique.
...cueille sur la cuve à eau le gaz qui se dégage.

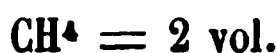
...opriétés. — Il est incolore, inodore, insipide. Sa densité
...ale à [illegible]. Il est très-peu soluble dans l'eau, un peu plus
...le dans l'alcool. Il brûle à l'air avec une flamme jaune [illegible]
...ante que celle du gaz éthylène ou hydrogène bicarboné.
...ge de gaz des marais et d'oxygène détone avec [illegible]
...d'une bougie allumée ou d'une étincelle électrique

Expérience. J'introduis dans un eudiomètre à mercure 2 volumes de gaz des marais et 4 volumes de gaz oxygène, et je fais passer l'étincelle électrique. Une vive lumière éclate. Après la combustion, je constate que le mercure est remonté dans l'eudiomètre et que le volume du gaz est réduit au tiers (2 volumes). Si j'introduis de la potasse caustique, tout le gaz est absorbé. 2 volumes de gaz hydrure de méthyle produisent donc en brûlant 2 volumes de gaz carbonique et consomment 4 volumes d'oxygène. Cette expérience permet d'établir la composition du gaz hydrure de méthyle.

En effet, 2 volumes de gaz carbonique renferment 2 volumes d'oxygène unis à 1 volume (1 atome) de carbone ; celui-ci était donc contenu dans les deux volumes de gaz hydrure de méthyle.

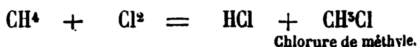
Les deux autres volumes d'oxygène consommés ont été employés à former de l'eau avec 4 volumes d'hydrogène. Ceux-ci étaient donc contenus dans les deux volumes de gaz hydrure de méthyle.

On en conclut que ce gaz renferme, en 2 volumes, 1 atome de carbone et 4 atomes d'hydrogène.



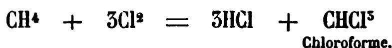
$$CH^4 = 2 \text{ vol.}$$

Un mélange de chlore et d'hydrure de méthyle fait explosion lorsqu'il est frappé par la lumière solaire. A la lumière diffuse, l'action est moins vive, surtout si l'on a soin d'ajouter un gaz inerte, tel que le gaz carbonique. Il se forme alors du chlorure de méthyle et, en présence d'un excès de chlore, du chloroforme, finalement du perchlorure de carbone.



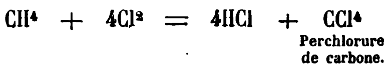
$$CH^4 + Cl^2 = HCl + CH^3Cl$$

Chlorure de méthyle.



$$CH^4 + 3Cl^2 = 3HCl + CHCl^3$$

Chloroforme.



$$CH^4 + 4Cl^2 = 4HCl + CCl^4$$

Perchlorure de carbone.

On voit que dans ces réactions le chlore *se substitue* à l'hydrogène atome par atome.

Inversement, lorsqu'on soumet le chloroforme ou le perchlorure de carbone à l'action de l'hydrogène naissant, on peut réaliser une *substitution inverse* et convertir ces corps chlorés en hydrure de méthyle. Pour cela, il suffit de les mettre en contact avec l'amalgame

sodium et l'eau. Celle-ci, en se décomposant par l'action du so-um, constitue une source d'hydrogène. (Melsens.)



$$CHCl^3 + 3H^2 = 3HCl + CH^4$$

HYDRATE DE MÉTHYLE OU ALCOOL MÉTHYLIQUE.

(ESPRIT DE BOIS.)



$$CH^4O = CH^3.OH$$

Les produits de la distillation du bois renferment environ 1 p. 100 in liquide spiritueux, qui a été découvert en 1812 par Taylor et signé sous le nom d'esprit de bois. On l'isole par plusieurs dis-lations et rectifications sur la chaux ; car, étant plus volatil que s autres produits, il passe le premier.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, mobile, doué d'une eur spiritueuse. Il bout à 66°,5. Densité à 0° = 0,8142. (Dumas et ligot.)

Il est inflammable et brûle avec une flamme peu éclairante. Il t miscible à l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il ssout la baryte caustique et forme avec elle une combinaison dé-ie. Avec le chlorure de calcium, il forme un composé cristallin $Cl^2 + 4CH^4O$.

Le potassium et le sodium réagissent énergiquement sur l'esprit bois. Le métal se dissout avec dégagement d'hydrogène et forma-on d'un méthylate de potassium ou de sodium :



CH^3OH

Hydrate de méthyle.

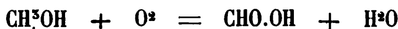


CH^3OK

Méthylate de potassium.

Expérience. Qu'on abandonne, sous une cloche, de l'alcool méthy-que, en présence de quelques verres de montre remplis de noir platine, de telle sorte que les vapeurs de l'esprit de bois arri-nt au contact de ce métal, mélangées d'air, on pourra constater ientôt que le liquide sera devenu fortement acide.

C'est de l'acide formique qui a pris naissance dans ces conditions ar l'oxydation lente de l'esprit de bois. (Dumas et Peligot.)



$$CH^3OH + O^2 = CHO.OH + H^2O$$

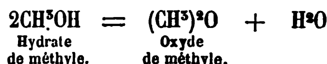
Hydrate de méthyle. — Acide formique (hydrate de formyle).

OXYDE DE MÉTHYLE.



$(CH^3)^2O$

Lorsqu'on chauffe l'alcool méthylique avec deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz incolore qui est l'oxyde de méthyle.



$$2CH^3OH = (CH^3)^2O + H^2O$$

Hydrate de méthyle. — Oxyde de méthyle.

Ce gaz résulte donc de la déshydratation de l'hydrate de méthyle. C'est l'éther méthylique. Il est à l'alcool méthylique ce que l'éther ordinaire est à l'alcool éthylique (esprit de vin).

Il est incolore, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau. Soumis à un froid très-intense, il se liquéfie.

CHLORURE, BROMURE ET IODURE DE MÉTHYLE.

Ces composés peuvent être envisagés comme du gaz des marais dont 1 atome d'hydrogène aurait été remplacé par 1 atome de chlore, de brome ou d'iode (page 446).

Ils prennent naissance par l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique concentrés sur l'esprit de bois.



$$CH^3OH + HCl = CH^3Cl + H^2O$$

De fait, ces corps dérivent de ces hydracides par la substitution du groupe méthyle à l'atome d'hydrogène.



HCl	$(CH^3)Cl$
Acide chlorhydrique.	Chlorure de méthyle.

Le *chlorure de méthyle* est un gaz incolore, doué d'une odeur agréable. Exposé à un froid très-intense, il se condense en un liquide qui bout à — 22°. Lorsqu'on le chauffe pendant longtemps avec une solution concentrée de potasse caustique, il se convertit en alcool méthylique.

Le *bromure de méthyle* CH^3Br est un liquide incolore qui bout à 13°.

L'iodure de méthyle CH^3I bout à 43°. Densité à 0° = 2,1992. On

tient en introduisant peu à peu de l'iode dans un mélange de sphore amorphe et d'esprit de bois et en distillant. On précipite iquide distillé par l'eau ; on sépare la couche dense, on la desbe sur le chlorure de calcium et l'on distille.

CHLOROFORME.



$CHCl^3$

Ce corps important a été découvert en 1831 par MM. Soubeiran Liebig.

Pour le préparer, on distille de l'alcool ou de l'esprit de bois c un mélange de chlorure de chaux et de chaux caustique. Le ide distillé est formé de deux couches, dont l'inférieure est du roforme impur. On le sépare, on le lave à l'eau, puis avec une tion de carbonate de potassium, et on le rectifie sur le chlorure calcium.

Le chloroforme est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une ur éthérée particulière et des plus suaves. Sa densité est égale à 3. Il bout à 60°,8. Il ne s'enflamme pas au contact d'une allute ou d'une bougie.

rès-peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool ans l'éther. Il dissout lui-même le soufre, le phosphore, l'iode, corps gras, les résines, un grand nombre d'alcaloïdes, et, en éral, les matières organiques très-riches en carbone.

e chlore le convertit, par une action prolongée, en *perchlorure arbone* CCl^4, liquide incolore, bouillant à 77°.

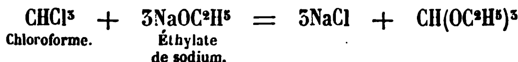
ne solution alcoolique de potasse le décompose, à l'ébullition, ormiate et en chlorure.



$$CHCl^3 + 4KHO = 2H^2O + 3KCl + CHKO^2$$

Chloroforme. — Formiate de potassium.

orsqu'on fait bouillir le chloroforme avec une solution alcoolique hylate de sodium (page 448), il se forme du chlorure de sodium ne combinaison éthérée $CH(OC^2H^5)^3$, dans laquelle trois groupes thyle OC^2H^5 remplacent les trois atomes de chlore du chloroме. (Kay.)



$$CHCl^3 + 3NaOC^2H^5 = 3NaCl + CH(OC^2H^5)^3$$

Chloroforme. — Éthylate de sodium.

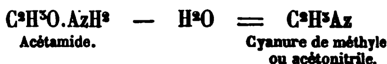
Le chloroforme est très-employé en chirurgie comme agent an-
thésique. On l'emploie généralement en inhalations, qui amè-
bientôt l'insensibilité et l'abolition du mouvement.

CYANURE DE MÉTHYLE.



$$C^2H^3Az = CH^3Cy$$

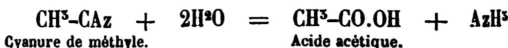
On obtient ce corps en distillant un mélange de méthyls-
de potassium et de cyanure de potassium, ou encore en dist-
l'acétamide avec l'acide phosphorique anhydre, qui lui enlève 1
lécule d'eau.



$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O.AzH^2} - H^2O = \underset{\text{Cyanure de méthyle ou acétonitrile.}}{C^2H^3Az}$$

Le produit obtenu dans cette dernière réaction a reçu le
d'*acétonitrile*.

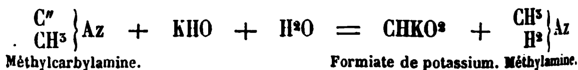
Le cyanure de méthyle est un liquide incolore doué d'une od-
désagréable. Il bout à 77°. Une solution bouillante de potasse ca-
tique le décompose en ammoniaque et en acétate.



$$\underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{CH^3\text{-}CAz} + 2H^2O = \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3\text{-}CO.OH} + AzH^3$$

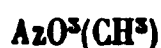
On doit à M. Gautier la découverte d'un isomère du cyanure
méthyle, la *méthylcarbylamine*. Ce corps prend naissance, en mê-
temps que le cyanure de méthyle, lorsqu'on distille un mélange
méthylsulfate et de cyanure de potassium.

Sous l'influence des alcalis, il se dédouble en acide formique
en méthylamine.



$$\underset{\text{Méthylcarbylamine.}}{\left.\begin{matrix}C''\\CH^3\end{matrix}\right\}Az} + KHO + H^2O = \underset{\text{Formiate de potassium.}}{CHKO^2} + \underset{\text{Méthylamine.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H^2\end{matrix}\right\}Az}$$

AZOTATE DE MÉTHYLE.



$$AzO^3(CH^3)$$

Ce corps, qui représente de l'acide azotique AzO^3H, dont l'hydro-
gène basique a été remplacé par du méthyle, offre un exemple d'un
éther composé méthylique.

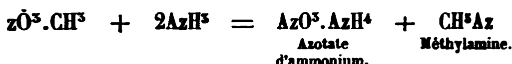
Pour le préparer, on place dans une cornue 50 grammes de sel

poudre et l'on y ajoute un mélange de 100 grammes d'a- rique et de 50 grammes d'esprit de bois. La réaction s'ac- ns le secours de la chaleur. On l'achève en distillant au e. On lave à l'eau le liquide condensé dans le récipient, et ifie à plusieurs reprises sur un mélange de massicot et de de calcium.

incolore, neutre, d'une densité de 1,182. Point d'ébulli-

ur de l'azotate de méthyle détone avec violence lorsqu'on au-dessus de 150°.

contact avec de l'ammoniaque, l'azotate de méthyle se n donnant de l'azotate d'ammoniaque et de la méthyla-


$$zO^3.CH^3 + 2AzH^3 = AzO^3.AzH^4 + CH^5Az$$
Azotate d'ammonium. Méthylamine.

AZOTITE DE MÉTHYLE ET NITROMÉTHANE.

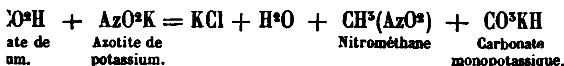
ux composés offrent un exemple très-remarquable d'iso- ns des combinaisons d'une grande simplicité.

nier AzO.OCH³, qui représente l'acide azoteux AzO.OH dont ne est remplacé par du méthyle, s'obtient lorsqu'on chauffe néthylique avec l'acide azotique en présence du cuivre. liquide bouillant vers — 12°.

nd, aussi appelé *nitrocarbol*, représente le gaz des marais atome d'hydrogène est remplacé par le groupe nitryle

CH^4 — Gaz des marais. $CH^3(AzO^2)$ — Nitrométhane.

tient par l'action de l'azotite de potassium sur le mono- ate de potassium (Kolbe) :

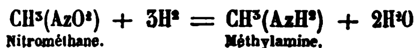

$$O^2H + AzO^2K = KCl + H^2O + CH^3(AzO^2) + CO^3KH$$
ate de ...um. Azotite de potassium. Nitrométhane. Carbonate monopotassique.

luit aussi par l'action de l'azotite d'argent sur l'iodure de (V. Meyer.)

rométhane est un liquide bouillant de 101 — 102°. —

présente un caractère acide et l'on peut y remplacer un atome drogène par du sodium.

Parmi les autres propriétés qui distinguent nettement le méthane de l'azotite de méthyle, nous citerons l'action de l'l gène naissant qui transforme le nitrométhane en méthylami qui n'a pas lieu avec son isomère. (V. Meyer.)



$$CH^3(AzO^2) + 3H^2 = CH^3(AzH^2) + 2H^2O$$

Nitrométhane. Méthylamine.

FULMINATES DE MERCURE ET D'ARGENT.

Parmi les combinaisons importantes qu'on peut rattach composés organiques les plus simples, nous devons menti encore les sels explosifs qui sont connus sous le nom de *ful de mercure et d'argent.*

On les obtient en dissolvant du mercure ou de l'argent da l'acide azotique et ajoutant de l'alcool à la solution encore ch Au bout de quelques minutes, il se déclare une vive efferves et le fulminate de mercure ou d'argent se dépose sous forme précipité blanc cristallin. Secs, ces corps détonent avec violenc par le choc, soit par la chaleur. Le fulminate de mercure for base des capsules fulminantes.

La composition de ces sels est digne d'intérêt : le fulminat mercure renferme un groupe monoatomique azotyle (AzO^2) groupe cyanogène (CAz) et un atome de mercure, tout cela 1 atome de carbone dont les 4 atomicités se trouvent ainsi rées.

Le fulminate d'argent offre une composition analogue.

On peut donc rattacher les fulminates aux composés organi renfermant 1 atome de carbone, particulièrement au cyanur méthyle (Kekulé) (p. 482).

$\overset{IV}{C}$ H	H	H	H	gaz des marais.
C H	H	H	Cy	cyanure de méthyle.
$C(AzO^2)'H$	H		H	nitrométhane.
$C(AzO^2)'H$	H		Na	sodium-nitrométhane.
$C(AzO^2)'Ag$	Ag		Cy	fulminate d'argent.
$C(AzO^2)'$	(Hg)''		Cy	fulminate de mercure.

CACODYLE OU DIMÉTHYLARSINE.

$Az^2(CH^3)^4$

Ce composé intéressant est connu depuis longtemps à l'état im-
. En 1760, Cadet, démonstrateur de chimie au Jardin-du-Roi, visa de distiller un mélange d'arsenic blanc (ac. arsénieux) et acétate de potasse. Il recueillit dans le récipient un liquide oléa-eux, doué d'une odeur épouvantable et répandant à l'air d'é-isses fumées blanches. De là le nom de *liqueur fumante de Cadet.*
M. Bunsen, dans un travail devenu classique a approfondi l'his-re de ce corps et de ses combinaisons. D'après ses recherches, liqueur fumante de Cadet est formée par un mélange de deux s, dont l'un formé de carbone, d'hydrogène et d'arsenic, joue le de radical, et auquel il a donné le nom de cacodyle; l'autre ps est l'oxyde de ce radical.

Pour obtenir le cacodyle à l'état de pureté, on traite le produit t par l'acide chlorhydrique qui transforme l'oxyde de cacodyle chlorure

$$\underset{\text{Oxyde de cacodyle.}}{As^2(CH^6)^4O^2} + 4HCl = \underset{\text{Chlorure de cacodyle.}}{2As(CH^3)^2Cl} + 2H^2O$$

Le chlorure, séparé par distillation, étant traité par le zinc à 100°, ns des tubes scellés, fournit le cacodyle libre.

Le cacodyle est un liquide pesant bouillant à 170°, d'une odeur senicale pénétrante. Il est très-vénéneux. Il répand d'épaisses mées à l'air et peut même s'y enflammer spontanément. Sa den-é de vapeur = 7,101.

D'après cette densité de vapeur il convient de représenter le ca-dyle par $As^2(CH^3)^4 = (CH^3)^2As-As(CH^3)^2$.

L'arsenic étant un élément triatomique ou pentatomique, on it que ce composé n'est pas saturé, aussi peut-il fixer directement chlore, l'oxygène, etc., pour donner deux séries de composés de forme $As(CH^3)^2X'$ (X' étant un élément ou radical monoato-ique), ou de la forme $\overset{v}{As}(CH^3)^2X'^3$. Ainsi 1 molécule de cacodyle s^2Me^4 peut fixer 1 ou 3 molécules de chlore pour former deux lorures

$$As^2Me^4 + Cl^2 = 2AsMe^2Cl$$
$$As^2Me^4 + 3Cl^2 = 2AsMe^2Cl^3$$

A ces deux chlorures correspondent les bromures, iod
oxydes, sulfates etc. Les composés oxydés sont les suivants :

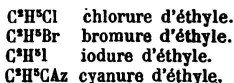

Oxyde de cacodyle $(AsMe^2)O^3$
Acide cacodylique $AsMe^2O.OH$

Indépendamment des composés de cacodyle, on connai
combinaisons méthyliques de l'arsenic, les *méthylarsines*, qu
respondent aux ammoniaques composées (page 453).

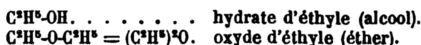
COMBINAISONS ÉTHYLIQUES

On nomme éthyle le reste monoatomique $(C^2H^5)' = C^2H^6 -$
forme le radical de l'alcool ordinaire. On connaît de nomb
combinaisons dans lesquelles entre ce radical.

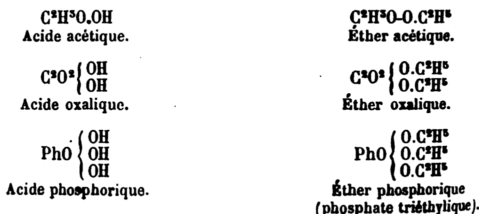
Uni à l'hydrogène, il forme un gaz C^2H^6 qu'on nomme hy
d'éthyle. Les chlorure, bromure, iodure, cyanure d'éthyle é
désignés autrefois sous le nom d'*éthers simples*.


C^2H^5Cl chlorure d'éthyle.
C^2H^5Br bromure d'éthyle.
C^2H^5I iodure d'éthyle.
C^2H^5CAz cyanure d'éthyle.

L'alcool ordinaire est l'hydrate ; l'éther, l'oxyde d'éthyle.


$C^2H^5\text{-}OH$. . . . . hydrate d'éthyle (alcool).
$C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 = (C^2H^5)^2O$. oxyde d'éthyle (éther).

Les *éthers composés neutres* dérivent des acides correspond
par la substitution du radical C^2H^5 à leur hydrogène basique.


$C^2H^3O.OH$ — Acide acétique. | $C^2H^3O\text{-}O.C^2H^5$ — Éther acétique.

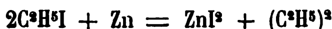
$C^2O^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ — Acide oxalique. | $C^2O^2\begin{cases}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{cases}$ — Éther oxalique.

$PhO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ — Acide phosphorique. | $PhO\begin{cases}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{cases}$ — Éther phosphorique (phosphate triéthylique).

L'éthyle existe dans les composés les plus divers. Il peut se su
tituer à l'hydrogène de l'ammoniaque pour former les bases éth

ıages 452 et 511). Il peut s'unir à divers métalloïdes et métaux ; 453 et 512).

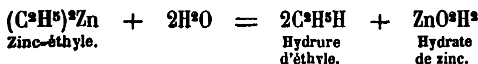
ıyle libre C^4H^{10}. — Lorsqu'on essaye de mettre l'éthyle en ; en chauffant de l'iodure d'éthyle à 150° dans des tubes scellés lu zinc, il se combine en quelque sorte avec lui-même, en ınt sa molécule. (Frankland.)



$$2C^2H^5I + Zn = ZnI^2 + (C^2H^5)^2$$

e forme ainsi un gaz qui ne se liquéfie qu'à — 23° et qu'on ıe éthyle libre. Il n'est plus susceptible de régénérer les naisons éthyliques renfermant le radical simple (C^2H^5). Traité ; brome il forme de l'acide bromhydrique et un bromure ı⁸, que M. Carius croit identique avec le bromure de bu-

lrure d'éthyle C^2H^6. — M. Frankland a obtenu ce gaz en ıt le zinc-éthyle par l'eau.



$$(C^2H^5)^2Zn + 2H^2O = 2C^2H^5H + ZnO^2H^2$$

Zinc-éthyle. — Hydrure d'éthyle. — Hydrate de zinc.

; un gaz incolore brûlant avec une flamme éclairante légère-ıleuâtre.

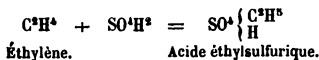
ALCOOL OU HYDRATE D'ÉTHYLE.



$$C^2H^6O = C^2H^5.OH$$

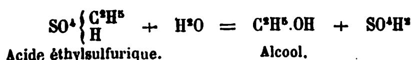
ːool est le produit de la fermentation des liquides sucrés, qui ment en dissolution de la glucose ou un sucre pouvant se ormer en glucose.

peut former l'alcool par synthèse à l'aide de divers procédés : En faisant absorber le gaz éthylène par l'acide sulfurique ıel et Faraday) et en soumettant à l'ébullition l'acide éthylsul-ıe ainsi formé (Berthelot);



$$C^2H^4 + SO^4H^2 = SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$$

Éthylène. — Acide éthylsulfurique.

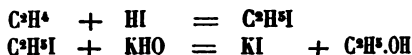


$$SO^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right. + H^2O = C^2H^5.OH + SO^4H^2$$

Acide éthylsulfurique. — Alcool.

En chauffant le gaz éthylène avec l'acide iodhydrique et en

décomposant par la potasse caustique l'iodure d'éthyle ainsi (Berthelot.)



$$C^2H^4 + HI = C^2H^5I$$
$$C^2H^5I + KHO = KI + C^2H^5.OH$$

3° En mettant en contact l'aldéhyde avec l'amalgame de en présence de l'eau. L'hydrogène naissant, qui tend à se dans ces circonstances, se fixe sur l'aldéhyde pour la conv alcool. (A. Wurtz.)



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Préparation et purification de l'alcool. — On l'alcool, dans les arts, en distillant des liquides fermentés, le vin, le jus de betteraves fermenté, le moût obtenu par l rification de la fécule ou du grain et soumis ensuite à la fe tion. Les appareils dont on se sert aujourd'hui, pour fai opération, ont acquis un tel degré de perfection qu'on peut du premier coup, par une seule distillation, de l'alcool à ! tésimaux.

Pour préparer l'alcool à l'état de pureté absolue, on rect prit-de-vin du commerce sur des substances avides d'eau que le carbonate de potassium sec, la chaux caustique, l caustique.

Pour enlever les dernières traces d'eau et pour obtenir *absolu*, on distille de nouveau sur de la baryte caustique déjà rectifié. On peut aussi y dissoudre un morceau de so rectifier ensuite au bain-marie.

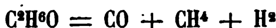
Propriétés. — L'alcool est un liquide incolore, mobile d'une odeur spiritueuse agréable. Densité à 0° = 0,8095 d'ébullition, 78°,4, sous la pression normale.

L'alcool se mêle à l'eau et à l'éther en toutes proportions. à l'air, il en attire l'humidité. Il dissout un grand nombre de liquides, de solides. On désigne sous le nom de *teintu* solutions de diverses substances médicamenteuses dans l' Parmi les corps simples solubles dans l'alcool, nous citerons Les hydrates de potassium et de sodium s'y dissolvent abo ment. Il en est de même de la plupart des acides minéraux. up de chlorures y sont solubles. Tels sont ceux de calciu

...um, de zinc, les chlorures ferrique, cuivrique, mercurique, ...e.

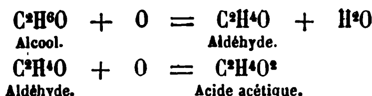
...cool dissout les alcaloïdes naturels, les essences, les résines, ...ps gras, ces derniers moins bien que ne fait l'éther.

...*positions*. Lorsqu'on dirige les vapeurs d'alcool à travers ...e de porcelaine chauffé au rouge, elles se décomposent en ...yde de carbone, hydrogène, gaz des marais, éthylène. En ... il se dépose du charbon dans le tube de porcelaine et il se ...it une petite quantité de naphtaline (Th. de Saussure), de ...e et de phénol (Berthelot). Les produits principaux de la dé...sition de l'alcool, au rouge naissant, sont le gaz des marais, ...gène, l'oxyde de carbone.



$$C^2H^6O = CO + CH^4 + H^2$$

...pproche d'un corps incandescent, l'alcool s'enflamme à l'air ...e avec une flamme peu éclairante, bleuâtre. Au contact du ... platine, les vapeurs d'alcool mélangées d'air subissent la ...stion lente, qui donne naissance successivement à de l'aldé... et à de l'acide acétique.



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2O$$

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + O = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

...me produits accessoires, il se forme en même temps de l'é...cétique et une petite quantité d'un corps neutre volatil qui a ...signé sous le nom d'acétal. (Stas.)

...lampe sans flamme de Dœbereiner réalise la combustion lente ...lcool. C'est une lampe à alcool ordinaire dont la mèche est ...ontée d'un fil de platine en spirale. La lampe étant allumée, ...rale est portée à l'incandescence. Si l'on éteint alors la flamme ... couvrant un instant avec une petite éprouvette, les vapeurs ...ol continuent à s'élever, avec l'air, autour de la spirale en...haude, et éprouvent la combustion lente. Mais comme celle-ci ...oppe de la chaleur, la spirale s'échauffe et est rapidement ...e à l'incandescence. Le courant d'air étant régularisé à l'aide ... petite cheminée en verre, l'expérience peut continuer aussi ...emps que la mèche émet des vapeurs alcooliques en quantité ...*ante*.

Des corps riches en oxygène peuvent oxyder l'alcool à la te-rature ordinaire : tels sont les acides chlorique et chromique.

Expérience. Si l'on projette de l'alcool sur de l'acide chro- déposé sur une brique, il s'enflamme instantanément et l'a- chromique est réduit en oxyde de chrome.

Le chlore attaque l'alcool avec une énergie extrême. Le pr- final de la réaction est un corps qui a reçu le nom de chl- (Liebig, Dumas.)

Expérience. Qu'on jette un morceau de potassium ou de so- dans de l'alcool pur : le métal va fondre aussitôt, puis se diss- avec dégagement d'hydrogène.

Le produit de la réaction est une matière solide cristallin- est l'éthylate de potassium ou de sodium, c'est-à-dire un cor- rivant de l'alcool par la substitution d'un atome de métal à un atome d'hydrogène.


Alcool.


Éthylate de potassium.


Éthylate de sodium.

Usages de l'alcool. — On utilise l'alcool comme combust- dans les lampes dites à alcool. L'industrie l'emploie pour la fa- cation du chloroforme, de l'eau de Cologne et d'un grand nom- d'autres produits. On en fait usage dans les laboratoires, et pharmacie, comme dissolvant. On s'en sert pour la conserva- des pièces anatomiques. L'alcool employé pour certains usages in- dustriels est exonéré d'une partie des droits, en France, lorsqu'il a été préalablement *dénaturé* par l'addition d'un dixième envir- d'esprit de bois et de quelques centièmes d'huiles minérales et de résine. Un tel mélange, impropre à la fabrication des eaux-de- et liqueurs, peut servir dans une foule de cas comme dissolv-

L'alcool existe dans les *eaux-de-vie* et *esprits*. On nomme a- les produits de la distillation de divers liquides alcooliques. Ils so- plus ou moins riches en alcool. Les eaux-de-vie en renferment moins que les esprits. On prépare les eaux-de-vie par la distilla- tion du vin, du cidre, ou de divers liquides fermentés, tels que ceux qui résultent de la fermentation du moût de cerises (eaux-de- vie de cerises), du moût d'amidon saccharifié par le malt (eaux-de- vie de grain), de la mélasse du sucre de canne (rhum), de la mé- lasse de betteraves (eaux-de-vie de betteraves). La richesse des eaux-de-vie et esprits est déterminée à l'aide des alcoomètres.

…bleau suivant indique les degrés alcoolométriques de quelques-… ces produits :

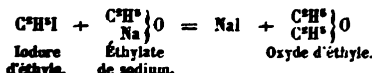
	ARÉOMÈTRE DE CARTIER.	ALCOOLOMÈTRE CENTÉSIMAL.
Eau-de-vie faible.	16°	37°,9
Eau-de-vie (preuve de Hollande). .	19°	50°,1
Eau-de-vie très-forte.	22°	59°,2
Esprit trois-six (alcool ordinaire).	33°	85°,1
Alcool à 40°..	40°	95°,9
Alcool absolu..	44°,2	100°

OXYDE D'ÉTHYLE OU ÉTHER.



$(C^2H^5)^2O$

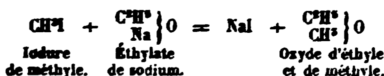
…ériences. 1° Si l'on ajoute de l'iodure d'éthyle à une solution …ique d'éthylate de sodium et qu'on chauffe doucement, il se … un dépôt d'iodure de sodium et il se dégage des vapeurs qui … se condenser, dans un récipient refroidi, en un liquide éthéré. …quide est l'oxyde d'éthyle.



$$C^2H^5I + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = NaI + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Iodure d'éthyle. — Éthylate de sodium. — Oxyde d'éthyle.

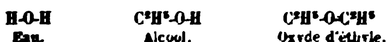
… Que l'on remplace dans l'expérience précédente l'iodure d'éthyle … l'iodure de méthyle, il se formera un liquide extrêmement vo-… qui constitue l'oxyde double d'éthyle et de méthyle.



$$CH^3I + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = NaI + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O$$

Iodure de méthyle. — Éthylate de sodium. — Oxyde d'éthyle et de méthyle.

…es expériences classiques, dues à M. Williamson, montrent que …xyde d'éthyle renferme deux groupes éthyliques. On peut l'envi-…ger comme de l'alcool dont 1 atome d'hydrogène (celui qui est … rapport avec l'oxygène) a été remplacé par un groupe éthylique.



$H{-}O{-}H$ (Eau.) — $C^2H^5{-}O{-}H$ (Alcool.) — $C^2H^5{-}O{-}C^2H^5$ (Oxyde d'éthyle.)

Préparation. — On prépare l'éther, dans les arts, en faisant …agir l'acide sulfurique sur l'alcool. Pour cela, on fait chauffer, … un ballon A (*fig.* 122), un mélange de 9 parties d'acide sulfu-…ique concentré et de 5 parties d'alcool à 90 centièmes, et l'on fait …river dans ce mélange, par un tube à entonnoir *a*, un filet con-…nu d'*alcool. La température* du liquide, qu'on détermine à l'aide

du thermomètre *t*, ne doit pas s'élever au-dessus de 140° à 145°. Les vapeurs qui dégagent sont dirigées dans un réfrigérant de Liebig, B, dans lequel on dirige sans cesse un courant d'eau froide. Dans ces conditions, on recueille dans le récipient D un mélange d'éther et d'eau ; en même temps il passe un peu d'alcool, et vers

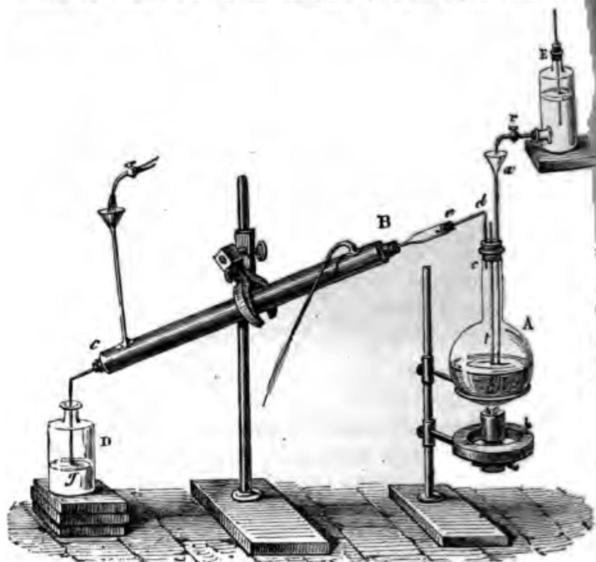
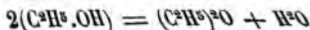


Fig. 122.

la fin de l'opération une petite quantité d'acide sulfureux. On purifie le produit par des lavages avec un lait de chaux et à l'eau pure : puis on le rectifie au bain-marie sur du chlorure de calcium. La figure 122 représente l'appareil qu'on emploie pour la démonstration, dans les cours publics. Dans les arts, l'opération dont il s'agit s'effectue sur une grande échelle dans des appareils construits sur un principe analogue.

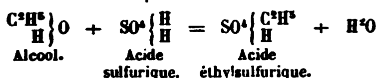
Théorie de l'éthérification. — La transformation de l'alcool en éther est une véritable déshydratation qui s'opère sous l'influence de l'acide sulfurique.



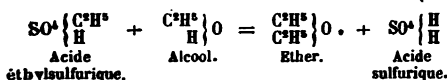
$$2(C^2H^5.OH) = (C^2H^5)^2O + H^2O$$

Villiamson admet avec raison qu'elle s'effectue en deux phases ctes.

s la première, il se forme de l'acide éthylsulfurique et de



s la seconde, une nouvelle molécule d'alcool réagissant sur éthylsulfurique, il se forme de l'éther, et l'acide sulfurique généré.



isse donc, dans le récipient de l'eau et de l'éther, ces deux ts provenant de deux phases distinctes de la réaction. Il se sans cesse de l'acide éthylsulfurique, lequel, décomposé sans régénère de l'acide sulfurique apte à agir sur de nouvelles ns d'alcool. Toutefois l'opération, bien que continue, ne saurer indéfiniment, car le mélange noircit à la fin et devient pre à éthérifier de nouvelles quantités d'alcool.

opriétés de l'éther. — L'éther est un liquide incolore, très-e, doué d'une saveur brûlante d'abord, puis fraîche, d'une suave, agréable, qu'on nomme éthérée. Densité à 0°=0,7366. d'ébullition, 34°,5, sous la pression normale.

st peu miscible à l'eau, à la surface de laquelle il forme une le séparée. 9 parties d'eau dissolvent 1 partie d'éther; 36 par-l'éther dissolvent 1 partie d'eau. L'éther se dissout en toutes ortions dans l'alcool et dans l'esprit de bois.

lissout, en petite quantité, le soufre et le phosphore; en tité notable, le brome, l'iode, les chlorures ferrique, mercu-, aurique, et un grand nombre de corps organiques, tels que uiles, les graisses, les résines, certains alcaloïdes, etc.

st très-inflammable et brûle avec une flamme très-éclairante. Mê-l'air ou à l'oxygène, sa vapeur produit une violente détonation.

xpérience. Dans un verre à pied, au fond duquel se trouve de er, je suspends une spirale de fil de platine chauffée, de l'extrémité inférieure du fil métallique arrive à une peu

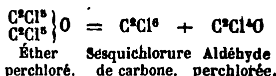
tance du niveau du liquide. Aussitôt je vois la spirale entrer d... une vive incandescence et mettre le feu à l'éther.

Cet effet est dû aux vapeurs d'éther qui, arrivant au contact ... platine mélangées d'air, subissent la combustion lente. De là u... production de chaleur et l'incandescence du fil.

Le chlore réagit sur l'éther avec une énergie extrême. En modé... rant l'action, on obtient divers produits de substitution parmi les... quels on connaît parfaitement les suivants :

Éther bichloré,	$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$	liquide bouillant de 140° à 147°
Éther tétrachloré,	$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^3Cl^2 \end{matrix}\right\} O$	liquide d'une densité de 1,5
Éther perchloré,	$\left.\begin{matrix} C^2Cl^5 \\ C^2Cl^5 \end{matrix}\right\} O$	

L'éther perchloré est un corps solide, cristallisable en octaèdr... Il se dédouble sous l'influence de la chaleur en sesquichlorure d... carbone et en aldéhyde perchlorée. (Malaguti.)



$$\left.\begin{matrix} C^2Cl^5 \\ C^2Cl^5 \end{matrix}\right\} O = C^2Cl^6 + C^2Cl^4O$$

Éther perchloré. Sesquichlorure de carbone. Aldéhyde perchlorée.

SULFHYDRATE ET SULFURE D'ÉTHYLE.

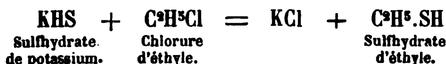
On connaît deux corps qui ont des rapports intimes de compos... tion avec l'alcool et avec l'éther. Ce sont le *sulfhydrate* et le *sulfu... d'éthyle*. Le premier, qu'on désignait autrefois sous le nom de *me... captan*, représente de l'alcool sulfuré ; le second de l'éther sulfur... c'est-à-dire de l'éther dont l'atome d'oxygène est remplacé par u... atome de soufre.

$C^2H^5.OH$ Hydrate d'éthyle.	$(C^2H^5)^2O$ Oxyde d'éthyle.
$C^2H^5.SH$ Sulfhydrate d'éthyle.	$(C^2H^5)^2S$ Sulfure d'éthyle.

Le *sulfhydrate d'éthyle* s'obtient par distillation d'une solutio... aqueuse et concentrée de sulfhydrate de potassium avec une solu... tion d'éthylsulfate de potassium.

...n peut le préparer aussi en faisant arriver des vapeurs de chlo... d'éthyle dans une solution alcoolique de sulfhydrate de p... ...um. On distille le liquide après l'avoir saturé de chlorur...

ıyle, et l'on ajoute de l'eau au produit de la distillation. Le ıydrate d'éthyle se sépare.

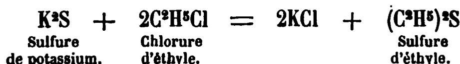


$$KHS + C^2H^5Cl = KCl + C^2H^5.SH$$

sulfhydrate d'éthyle est un liquide incolore, transparent, très-le, doué d'une odeur fétide. Densité = 0,835 à 21°. Point ıllition, 36°,2. (Liebig.)

·éagit trés-énergiquement sur l'oxyde de mercure en formant au et un corps blanc cristallin, qui représente du sulfhydrate yle, dont l'hydrogène a été remplacé par le mercure. De là le de *mercaptan* (mercurium captans) que Zeise avait donné au ydrate d'éthyle. Ce corps est insoluble dans l'eau.

sulfure d'éthyle s'obtient, comme le sulfhydrate, par double nposition. On fait arriver de la vapeur de chlorure d'éthyle une solution alcoolique de monosulfure de potassium.



$$K^2S + 2C^2H^5Cl = 2KCl + (C^2H^5)^2S$$

sulfure d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur ée. Il bout à 75°. Il est insoluble dans l'eau.

CHLORURE D'ÉTHYLE.



$C^2H^5Cl.$

prépare ce corps en saturant l'alcool de gaz chlorhydrique et lant au bain-marie. Il se dégage du chlorure d'éthyle qu'on asser d'abord dans un flacon laveur, puis dans un tube rempli 'agments de chlorure de calcium, et qu'on condense ensuite un mélange réfrigérant.

-dessous de 11°, le chlorure d'éthyle est un liquide incolore, le, doué d'une odeur pénétrante et agréable. Il bout à 11°. Il ıflammable et brûle avec une flamme bordée de vert.

périence. Dans une éprouvette remplie de vapeur de chlorure yle, je verse une solution d'azotate d'argent, et j'agite : il ne rme pas de précipité. Mais après avoir allumé la vapeur, je ıpparaître un précipité abondant de chlorure d'argent, formé ı décomposition de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique, ıit de la *combustion du chlorure* d'éthyle.

Dirigé dans une solution alcoolique d'azotate d'argent, le chlorure d'éthyle donne un précipité de chlorure d'argent.

Dérivés chlorés du chlorure d'éthyle. — Lorsqu'on soumet le chlorure d'éthyle à l'action du chlore, on obtient successivement plusieurs composés formés par la substitution, atome par atome, du chlore à l'hydrogène. Voici la nomenclature et la composition de ces composés chlorés qui ont été découverts par M. Regnault :

C^2H^5Cl	chlorure d'éthyle.
$C^2H^4Cl^2$	chlorure d'éthyle monochloré. — Bout à 64°.
$C^2H^3Cl^3$	chlorure d'éthyle dichloré. — Bout à 75°.
$C^2H^2Cl^4$	chlorure d'éthyle trichloré. — Bout à 102°.
C^2HCl^5	chlorure d'éthyle tétrachloré. — Bout à 146°.
C^2Cl^6	chlorure d'éthyle perchloré, sesquichlorure de carbone.

Dans le dernier de ces corps, les atomes d'hydrogène ont disparu pour faire place à autant d'atomes de chlore. Le sesquichlorure de carbone est solide, cristallin. Il fond à 162°. Il bout à 182°. (Faraday.)

IODURE D'ÉTHYLE.



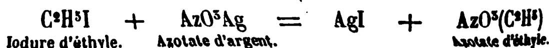
C^2H^5I

On prépare ce corps important en faisant réagir l'alcool sur l'iode en présence du phosphore amorphe. Il se forme de l'iodure de phosphore qui, réagissant sur l'alcool, forme un acide du phosphore et de l'iodure d'éthyle. Celui-ci distille dans le récipient avec de l'alcool qui échappe à la réaction. On ajoute de l'eau, on recueille la couche inférieure, on la déshydrate sur du chlorure de calcium et on la rectifie au bain-marie.

L'iodure d'éthyle est un liquide incolore, mais qui se colore en brun lorsqu'on le conserve, surtout à la lumière. Densité à 0° = 1,9755. Point d'ébullition, 72°,2.

Il est capable d'échanger l'iode par double décomposition, comme ferait l'iodure de potassium.

Expérience. Daus une solution alcoolique d'azotate d'argent, je verse de l'iodure d'éthyle : il se forme immédiatement un précipité jaune d'iodure d'argent et de l'azotate d'éthyle qui reste en dissolution.



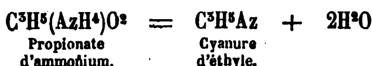
$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{AzO^5Ag} = AgI + \underset{\text{Azotate d'éthyle.}}{AzO^5(C^2H^5)}$$

CYANURE D'ÉTHYLE.



$C^3H^5Az = C^2H^5.CAz$

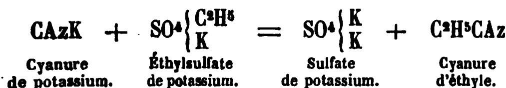
composé se forme lorsqu'on distille le propionate d'ammonium 'acide phosphorique anhydre.



$C^3H^5(AzH^4)O^2 = C^3H^5Az + 2H^2O$

Propionate d'ammonium. — Cyanure d'éthyle.

raison de ce mode de formation, on nomme quelquefois le cya- d'éthyle *propionitrile*. Le même corps existe dans le produit distillation d'un mélange de cyanure de potassium et d'éthyl- de potassium.



$CAzK + SO^4\begin{cases}C^2H^5\\K\end{cases} = SO^4\begin{cases}K\\K\end{cases} + C^2H^5CAz$

Cyanure de potassium. — Éthylsulfate de potassium. — Sulfate de potassium. — Cyanure d'éthyle.

s ce produit, qui est liquide et qui présente un point d'ébul- variable, renferme, indépendamment du vrai cyanure d'é- un isomère de ce corps qui a été découvert par M. Gautier, avait été entrevu par M. Meyer dans le produit de l'action de re d'éthyle sur le cyanure d'argent.

cyanure d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur pé- nte et agréable. Il bout à 96°,7.

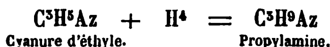
umis à l'ébullition avec la potasse caustique, le cyanure d'éthyle du propionate et dégage de l'ammoniaque. (Dumas, Malaguti Blanc.)



$C^3H^5Az + KHO + H^2O = C^3H^5KO^2 + AzH^3$

Cyanure d'éthyle. — Propionate de potassium.

rsqu'on introduit du cyanure d'éthyle dans un mélange d'acide rique et de zinc, il fixe 4 atomes d'hydrogène et se convertit en ylamine. (Mendius.)

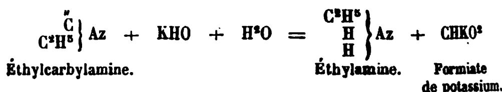


$C^3H^5Az + H^4 = C^3H^9Az$

Cyanure d'éthyle. — Propylamine.

. Gautier a nommé *éthylcarbylamine* l'isomère du cyanure hyle dont il a été question plus haut. C'est un liquide incolore,

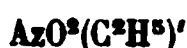
doué d'une odeur très-pénétrante et très-désagréable. Il bout à 7
La potasse le dédouble en acide formique et en éthylamine.



$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C} \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az + KHO + H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + CHKO^2$$

Éthylcarbylamine. Éthylamine. Formiate de potassium.

AZOTITE D'ÉTHYLE OU ÉTHER AZOTEUX.

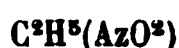


$AzO^2(C^2H^5)'$

On obtient ce composé en faisant réagir l'acide azotique sur cool. La réaction est très-violente et donne lieu à un dégage très-abondant de gaz et de vapeurs. Après les avoir lavés, o dirige dans des récipients refroidis où l'éther azoteux se cond

C'est un liquide jaunâtre très-volatil, doué d'une odeur r lant celle des pommes. Il bout à 18°. Il est très-peu soluble l'eau. L'eau chaude le dédouble immédiatement en alcool et azoteux, celui-ci se décomposant lui-même en acide azotique bioxyde d'azote.

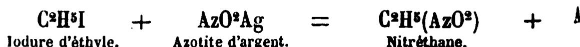
NITRÉTHANE.



$C^2H^5(AzO^2)$

Cet isomère de l'azotite d'éthyle représente l'hydrure d'é C^2H^6 (*éthane*) dont un atome d'hydrogène est remplacé par le gr $(AzO^2)'$. C'est l'homologue supérieur du *nitrométhane* (page 483)

On l'obtient, accompagné d'une certaine quantité d'azotite thyle lorsqu'on traite l'iodure d'éthyle par l'azotite d'argent.

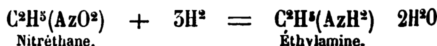


$$C^2H^5I + AzO^2Ag = C^2H^5(AzO^2) + A$$

Iodure d'éthyle. Azotite d'argent. Nitréthane.

C'est un liquide à odeur éthérée spéciale, bouillant à 113—1 densité à 13° = 1,0582. (V. Meyer.)

Traité par l'hydrogène naissant, il fournit de l'éthylamine



$$C^2H^5(AzO^2) + 3H^2 = C^2H^5(AzH^2)\ 2H^2O$$

Nitréthane. Éthylamine.

Tous les homologues du nitréthane fournissent ainsi l'amine respondante. C'est là un caractère général des *corps nitrés*, car tère que n'offrent pas leurs isomères, les *éthers nitreux*. De fait

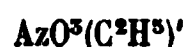
hane se rapproche par sa constitution et ses propriétés de la enzine, comme il ressort de la comparaison des formules ntes :

$C^2H^5.H$ Éthane.	$C^6H^5.H$ Benzine.
$C^2H^5(AzO^2)$ Nitréthane.	$C^6H^5(AzO^2)$ Nitrobenzine.
$C^2H^5(AzH^2)$ Éthylamine.	$C^6H^5(AzH^2)$ Phénylamine.

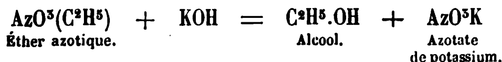
iitréthane jouit de propriétés acides, grâce à la présence du (AzO²). Sa combinaison sodique $C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ Na \end{matrix} \right.$ se forme soit action d'une solution alcoolique de soude, soit par l'action lium ; dans ce dernier cas, il y a dégagement de gaz hydro- Le *sodium-nitréthane* est très-explosible. (V. Meyer et Stuber.) squ'on cherche à préparer le potassium-nitréthane par l'ac- e la potasse alcoolique sur le nitréthane, on observe une dé- sition de ce dernier corps, qui donne entre autres produits zotite de potassium.

ce sel exerce sur le nitréthane une action très-remarquable, nne naissance à un nouveau corps de composition complexe, *nitrolate de potassium.*

AZOTATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER AZOTIQUE.


$AzO^3(C^2H^5)'$

l'obtient en faisant réagir l'alcool sur l'acide azotique en pré- d'une petite quantité d'urée. Ce dernier corps empêche la ré- n de l'acide azotique en acide azoteux. L'éther azotique passe le récipient. On le lave à l'eau, on le déshydrate sur le chlo- le calcium et on le rectifie. Il est liquide et doué d'une odeur ée, agréable. Il bout à 86°. Sa densité à 0° est égale à 1,1322. potasse le dédouble, comme tous les éthers composés. Il se de l'azotate et de l'alcool.


$$\underset{\text{Éther azotique.}}{AzO^3(C^2H^5)} + KOH = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Azotate de potassium.}}{AzO^3K}$$

e dissout dans l'ammoniaque, surtout à chaud, en formant de

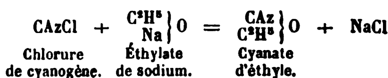
l'azotate d'ammoniaque et de l'éthylamine. La réaction est a logue à celle de l'ammoniaque sur l'azotate de méthyle (p. 483

CYANATE D'ÉTHYLE.



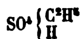
Pour le préparer, on distille au bain d'huile un mélange de 2 ties d'éthylsulfate de potassium et de 1 partie de cyanate de p sium récemment préparé et bien sec. On rectifie au bain-ma produit condensé dans le récipient. (Wurtz.) Le cyanate d'éthyl un liquide incolore, doué d'une odeur très-irritante. Il bout à La potasse le dédouble en acide carbonique et en éthyla (page 511). Il se combine avec l'ammoniaque avec dégageme chaleur pour former de l'éthylurée (page 475).

Les corps qu'on a nommés jusqu'ici acide cyanique et cy d'éthyle ne sont que les isomères des composés oxygénés du nogène (page 471). On devrait les nommer acide isocyaniq isocyanate d'éthyle. Le véritable éther cyanique $CAzO(C^2H^5)$ obtenu par M. Cloëz. Il prend naissance par l'action du chloru cyanogène sur l'éthylate de sodium.

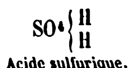


La potasse dédouble le vrai cyanate d'éthyle comme tous le tres éthers composés, en alcool, en même temps qu'il se for sel de potassium correspondant (cyanate).

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE OU SULFOVINIQUE.



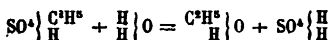
Ce corps offre l'exemple d'un éther acide. Il résulte de la sul tution d'un seul groupe éthylique à un atome d'hydrogène de l'a sulfurique bibasique.





forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Le mé-des deux corps s'échauffe. Si, après le refroidissement, on l'é-l'eau et qu'on sature le liquide par le carbonate de baryum, orme un abondant dépôt de sulfate de baryum, et il reste en ition un sel de baryum soluble, qui est l'éthylsulfate. Pour r l'acide éthylsulfurique en solution, il suffit de décomposer ment ce sel par l'acide sulfurique étendu.

l'ébullition, la solution d'acide éthylsulfurique se décompose de sulfurique et en alcool.



$$SO^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O = \left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right\} O + SO^4 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$$

éthylsulfates sont de beaux sels cristallisables et solubles dans

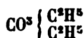
fate d'éthyle $SO^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$. — Ce corps, qui représente de l'a-ılfurique dont les 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par groupes éthyliques, se forme lorsqu'on dirige des vapeurs e sulfurique anhydre dans de l'éther refroidi à l'aide d'un ge réfrigérant. (Wetherill.)



$$(C^2H^5)^2O + SO^3 = SO^4(C^2H^5)^2$$

t un liquide oléagineux, doué d'une saveur âcre. Sa densité ale à 1,120. On ne peut le distiller.

CARBONATE D'ÉTHYLE.



$$CO^3 \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Ettling a obtenu cet éther en introduisant peu à peu du po-ım ou du sodium dans de l'oxalate d'éthyle, chauffé à 130°. ıétal se dissout avec dégagement d'oxyde de carbone. On nt une masse brune qu'on distille avec de l'eau. Le carbonate yle passe. On le déshydrate sur du chlorure de calcium et on stille.

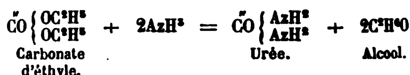
peut l'obtenir aussi par double décomposition, en faisant fer de l'iodure d'éthyle avec du carbonate d'argent.

carbonate d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une od e agréable ; d'une densité de 0,9998 à 0°. Il bout à 125

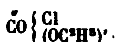
froid, l'ammoniaque le convertit en *carbonate d'éthyle ou uré*



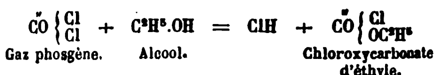
Chauffé avec de l'ammoniaque à 100°, le carbonate d'éthyle de l'urée et de l'alcool.



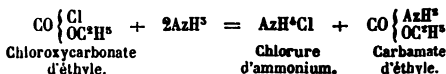
CHLOROXYCARBONATE D'ÉTHYLE.



M. Dumas a obtenu cet éther en dirigeant un courant phosgène (chloroxycarbonique) dans de l'alcool. On ajoute au produit de la réaction, on sépare le liquide insoluble, or hydrate et on le distille.

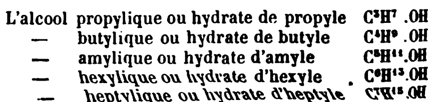


C'est un liquide doué d'une odeur éthérée piquante. Il bo L'eau le décompose à chaud. L'ammoniaque le convertit e mate d'éthyle ou uréthane.



SÉRIE DES ALCOOLS.

L'alcool éthylique, dont nous venons de décrire somma les composés les plus importants, n'est pas le seul prod fermentation des liquides sucrés. D'autres alcools se form petite quantité, dans cette réaction, qui s'opère, dans les a une si vaste échelle. Parmi ces alcools *de fermentation* nou lerons.



L'alcool	propylique ou hydrate de propyle	$C^3H^7.OH$
—	butylique ou hydrate de butyle	$C^4H^9.OH$
—	amylique ou hydrate d'amyle	$C^5H^{11}.OH$
—	hexylique ou hydrate d'hexyle	$C^6H^{13}.OH$
—	heptylique ou hydrate d'heptyle	$C^7H^{15}.OH$

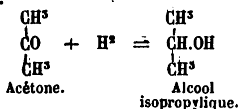
…acun de ces alcools correspondent de nombreux composés … dans lesquels les groupes propyle C^3H^7, butyle C^4H^9, amyle etc., se trouvent substitués à l'hydrogène des hydracides ou …acides.

…acun de ces alcools correspondent, en outre, une aldéhyde …acide, comme l'aldéhyde ordinaire et l'acide acétique, corres…nt à l'alcool ordinaire ou hydrate d'éthyle (voy. page 489).

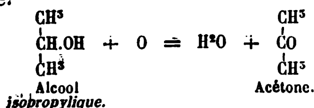
CH^3 — $CH^2.OH$	CH^3 — COH	CH^3 — $CO.OH$
Alcool.	Aldéhyde.	Acide acétique.
C^2H^5 — $CH^2.OH$	C^2H^5 — COH	C^2H^5 — $CO.OH$
Alcool propylique.	Aldéhyde propylique.	Acide propionique.
C^3H^7 — $CH^2.OH$	C^3H^7 — COH	C^3H^7 — $CO.OH$ etc.
…cool butylique (normal).	Aldéhyde butylique.	Acide butyrique.

… alcools que nous considérons renferment tous un groupe …H uni à un groupe ou radical alcoolique C^nH^{2n+1}. Lorsque ces …s s'oxydent pour se convertir en aldéhydes et en acides, ce …e CH^2OH se convertit en un groupe COH caractéristique des …ydes ou en un groupe CO–OH caractéristique des acides (p. 449), …ppelle ces alcools *primaires*. Il en existe d'autres, les *isoal*… qui sont isomériques avec les précédents et qui s'en distin…t, parce qu'ils ne sauraient donner par l'oxydation les aldé…s et les acides correspondants. On partage ces isoalcools en …*daires*, qui renferment un groupe CH.OH et en tertiaires qui …rment un groupe C.OH. (Kolbe.) Sans vouloir entrer dans des …ls à ce sujet, nous nous bornerons à citer deux exemples :

En fixant de l'hydrogène sur l'acétone, M. Friedel a obtenu …ool isopropylique.



…ar l'oxydation, cet isoalcool, qui est un alcool secondaire, re…duit l'acétone.



2° M. Boutlerow a découvert un isomère de l'alcool butyli nomme *alcool butylique tertiaire* et dont il représente la con par la formule :

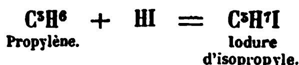


Alcool butylique tertiaire.

Nous bornant à ces notions sommaires, nous allons énu les alcools les plus importants.

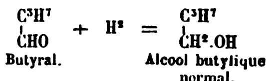
Alcool propylique $C^3H^8O = C^3H^7.OH$. — Il a été déco M. Chancel dans les huiles provenant de la distillation des vie de marc. C'est un liquide spiritueux, bouillant à 98°. S C^3H^7I bout à 104°,5. (I. Pierre et Puchot.)

L'*alcool isopropylique* de M. Friedel bout à 86°. En ch gaz propylène avec de l'acide iodhydrique, on obtient l'iod propyle C^3H^7I, qui bout à 92°.



Alcool butylique $C^4H^{10}O = C^4H^9.OH$. — M. Wurtz l'a 1852, des huiles provenant de la rectification des alcools raves. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur pé analogue à celle de l'alcool amylique, mais plus spirituel dissout dans 10,5 fois son volume d'eau. Il bout à 109°. par l'oxydation un acide isomérique avec l'acide butyrique a nommé *isobutyrique*.

M. Lieben a découvert récemment l'alcool butylique nor mérique avec l'alcool butylique de fermentation et qui dc l'oxydation de l'aldéhyde et de l'acide butyriques. Il a obten cool en soumettant le butyral (page 537) à l'action de l'a de sodium en présence de l'eau.



Signalons encore parmi les autres isomères de l'alcool but l'*alcool butylique tertiaire* de M. Boutlerow (voy. plus haut) drate de butylène ou alcool butylique secondaire que M. de a obtenu en réduisant l'érythrite (page 459).

ool de M. Boutlerow a reçu le nom de *triméthylcarbinol*, en de sa constitution indiquée plus haut. C'est un composé en cristallisé, fusible entre 20° et 25°.

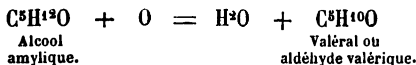
ol amylique $C^5H^{12}O = C^5H^{11}.OH$. — Il constitue la partie la ondante des huiles de betteraves et de pommes de terre, ue de l'huile de marc de raisin. Ces produits ne sont autre ue les résidus de la distillation des alcools de marc, de fé- e betteraves (page 489).

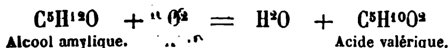
ool amylique est un liquide incolore, doué d'une odeur désa- . Il bout à 132°. Sa densité à 15° est égale à 0,8184. Il est in- dans l'eau. Il dévie le plan de polarisation à gauche. Il existe oins un alcool amylique qui n'exerce aucune action sur la polarisée et que M. Pasteur qualifie d'inactif. Il bout à 130°. t par ses propriétés physiques de l'alcool amylique, dont il e d'ailleurs la composition et les propriétés chimiques, il est ique avec ce corps. C'est là un cas d'*isomérie physique*.

l'action du chlorure de zinc, l'alcool amylique se convertit en e et en polymères de ce corps (diamylène $C^{10}H^{20}$, triamylène).



l'oxydation, l'alcool amylique se convertit en aldéhyde et valériques.





s ne pouvons décrire ici les nombreux éthers de l'alcool amy- Signalons seulement :

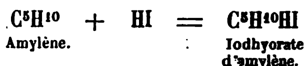
xyde d'amyle $(C^5H^{11})^2O$, liquide incolore doué d'une odeur , bouillant à 176°. (Williamson.)

chlorure d'amyle $C^5H^{11}Cl$, liquide incolore, doué d'une odeur atique, bouillant à 102°.

dure d'amyle $C^5H^{11}I$, liquide incolore, qui brunit à la lumière té à 0° = 1,4676. Point d'ébullition 147°.

drate d'amylène. — Lorsqu'on chauffe l'amylène avec e iodhydrique *les deux corps* se combinent et l'on obtient

iodure isomérique avec l'iodure d'amyle. (A. Wurtz.) C'est l'i
drate d'amylène. Il bout à 129°.



$$C^5H^{10} + HI = C^5H^{10}HI$$

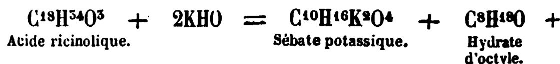
Amylène. Iodhyorate d'amylène.

En le traitant par l'eau et l'oxyde d'argent, M. Wurtz a obt
isomère de l'alcool amylique qu'il a nommé *hydrate d'*
Ce liquide bout à 105°. On connaît d'autres isomères de l
amylique.

Alcool hexylique ou **caproïque** $C^6H^{14}O$. — Il existe e
quantité dans les résidus de la distillation de l'huile de
raisin.

Alcool heptylique ou **œnantylique** $C^7H^{16}O$. — M
gine.

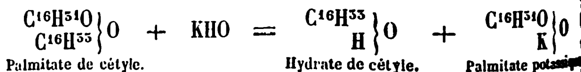
Alcool octylique $C^8H^{18}O$. — En distillant un des acides
nant de la saponification de l'huile de ricin, l'acide ricinoliq
la potasse caustique, M. Bouis l'a dédoublé en acide sébaciqu
un nouvel alcool, le 8me de la série. C'est l'alcool octylique ou c
lique $C^8H^{18}O$. Liquide incolore, doué d'une odeur aromatique
ble, bouillant à 178°. L'équation suivante exprime la réactio
lui donne naissance.



$$C^{18}H^{34}O^3 + 2KHO = C^{10}H^{16}K^2O^4 + C^8H^{18}O +$$

Acide ricinolique. Sébate potassique. Hydrate d'octyle.

Alcool cétylique. — On désigne sous le nom de *blanc de b*
ou *spermacéti* la partie concrète d'une huile qui remplit les
crâniens du cachalot et d'autres cétacés. Convenablement p
ce corps se présente en belles lames nacrées fusibles à 49°. C'e
éther composé, dont la nature a été reconnue par M. Chevreul,
1823. En le soumettant à l'action de la potasse, ce chimiste l'a
doublé en acide palmitique et en un nouvel alcool qu'il a no
éthal, pour marquer son analogie avec l'alcool et l'éther. O
nomme aujourd'hui, *alcool cétylique* ou *hydrate de cétyle.*



$$\left.\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\C^{16}H^{33}\end{matrix}\right\}O + KHO = \left.\begin{matrix}C^{16}H^{33}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Palmitate de cétyle. Hydrate de cétyle. Palmitate potassi

Il appartient à la même série homologue que les alcools p
édents.

ls des cires. — Les alcools les plus condensés apparte[illegible] [c]ette série ont été trouvés dans les cires par M. Brodie. La cire ordinaire est un mélange d'un acide gras, $C^{27}H^{54}O^2$, qu'on [illegible] sous le nom d'acide *cérotique*, et d'un éther com[illegible] *palmitate de myricyle* ou myricine. On sépare ces deux corps [illegible] [alc]ool qui dissout facilement le premier, difficilement le second. [En soum]ettant le palmitate de myricyle à l'action de la potasse, on [le dédou]blé en acide palmitique et en *hydrate de myricyle* ou alcool [myricyliq]ue $C^{30}H^{62}O$.

[La cir]e *de Chine* est un éther composé. C'est du cérotate de cé[ryle], [qu']on dédouble par l'action de la potasse en acide cérotique et [hydr]*ate de céryle* ou *alcool cérylique* $C^{27}H^{56}O$.

[Les h]ydrates de céryle et de myricyle sont des corps [illegible]

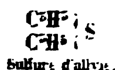
ALCOOL ALLYLIQUE

C^3H^6O

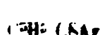
[Tous] les alcools que nous venons de mentionner appartiennent [à la sér]ie homologue $C^nH^{2n+2}O$. Il existe d'autres alcools monoatomi[ques] qui appartiennent à des séries différentes, c'est-à-dire dans [lesquels] on constate des rapports différents entre le nombre des [atomes] de carbone et celui des atomes d'hydrogène. Parmi ces al[co]ols, un des plus importants est l'alcool *allylique* ou *hydrate*, ainsi nommé à cause des rapports qui existent entre ce [corps e]t l'essence d'ail, qui est le sulfure d'allyle. Une autre es[sence n]aturelle, l'essence de moutarde, est le sulfocyanate d'allyle.


$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}O$

Hydrate d'allyle.


$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}S$

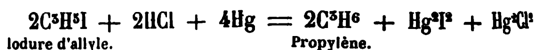
Sulfure d'allyle.


$C^3H^5.CSAz$

Sulfocyanate d'allyle.

MM. Hofmann et Cahours ont préparé artificiellement l'hydrate [d'allyle] et un grand nombre de ses dérivés à l'aide de l'iodure d'al[lyle C^3H]^{5}I, qui prend naissance lorsqu'on décompose la gly[cérine par l'io]dure de phosphore, Ph^2I^4. (Berthelot et de Luca.) Cet [iodure est] à l'alcool allylique ce que l'iodure d'éthyle est à l'al[cool. C'e]st un liquide incolore doué d'une légère odeur [illegible], bouillant à 101°.

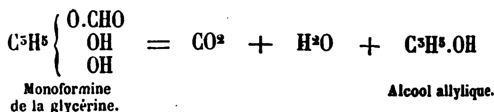
Chauffé avec du mercure et de l'acide chlorhydrique concen il donne du gaz propylène pur. (Berthelot.)



$$2C^3H^5I + 2HCl + 4Hg = 2C^3H^6 + Hg^2I^2 + Hg^2Cl^2$$

Iodure d'allyle. Propylène.

MM. Tollens et Henninger ont fait connaître un procédé de paration très-simple de l'alcool allylique. Il consiste à faire r l'acide formique, ou l'acide oxalique qui lui donne naissance la glycérine à la température de 220°. On purifie, par rectific sur de la chaux l'alcool allylique qui distille. Dans cette réa il se forme d'abord un monoformine de la glycérine qui se dé pose ensuite à 220° en acide carbonique et alcool allylique.



$$C^3H^5\begin{cases} O.CHO \\ OH \\ OH \end{cases} = CO^2 + H^2O + C^3H^5.OH$$

Monoformine de la glycérine. Alcool allylique.

On voit que cette réaction est une véritable réduction.

L'alcool allylique constitue un liquide incolore, bouillant et doué d'une odeur alcoolique et piquante. Il se dissout en proportions dans l'eau. Densité à 13° = 0,86.

L'alcool allylique est un composé non saturé ; il peut fi rectement deux atomes d'hydrogène, de chlore, de brome, bromhydrique, etc.

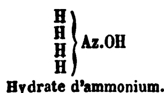
L'acroléine, liquide volatil qui se forme par la distillat corps gras, est l'aldéhyde de l'alcool allylique ; l'acide acryli l'acide correspondant (page 539).

AMMONIAQUES COMPOSEES

M. Wurtz a nommé ainsi des combinaisons basiques résult la substitution des radicaux des alcools, tels que le m l'éthyle, etc., à l'hydrogène de l'ammoniaque. Cette subst peut aller plus ou moins loin. 1, 2, 3 d'atomes d'hydrogène p être remplacés par autant de groupes alcooliques. De là di classes d'ammoniaques composées, qu'on a désignées sous l de primaires, de secondaires, de tertiaires.

	AMMONIAQUES PRIMAIRES.	AMMONIAQUES SECONDAIRES.	AMMONIAQUES TERTIAIRES.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Az$
...nmoniaque.	Méthylamine.	Diméthylamine.	Triméthylamine.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$
	Éthylamine.	Diéthylamine.	Triéthylamine.

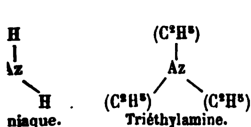
...n, on connaît des bases, et ce sont les plus énergiques de ... qui dérivent de l'hydrate d'oxyde d'ammonium par la sub... ...n d'un radical alcoolique à 4 atomes d'hydrogène.

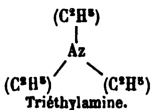

Hydrate d'ammonium.

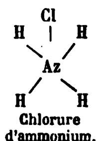

Hydrate de tétréthylammonium.

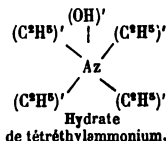
... dernières bases, qui sont les bases ammoniées, ainsi que ...moniaques secondaires et tertiaires, ont été découvertes par ...mann.

...s les ammoniaques composées, l'azote joue le rôle d'élément ...nique. Mais on sait qu'il peut manifester deux autres atomi... Dans le sel ammoniac, il est pentatomique. Il joue préci...t le rôle d'un élément pentatomique dans les bases ammo...

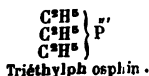

...niaque.


Triéthylamine.


Chlorure d'ammonium.


Hydrate de tétréthylammonium.

... peut rattacher aux ammoniaques composées diverses combi...ns organiques qui offrent la même constitution, et dans les...s l'azote est remplacé par un élément analogue, le phosphore, ...nic, l'antimoine, par exemple. On a découvert un grand ...re de corps qui se rattachent à ces combinaisons, dont voici ...incipales :

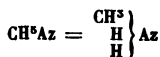

Triéthylphosphine.


Triéthylarsine.


Triéthylstibine.

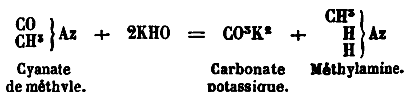
Ne pouvant décrire ici toutes ces combinaisons, nous nous nerons à en faire connaître quelques-unes.

MÉTHYLAMINE.



$$CH^5Az = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Pour préparer ce corps, on fait bouillir avec de la potasse l nate ou le cyanurate de méthyle, on condense dans de l'eau lée par l'acide chlorhydrique les vapeurs qui se dégagent; forme du chlorhydrate de méthylamine.



$$\left.\begin{matrix} CO \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az + 2KHO = CO^3K^2 + \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Cyanate de méthyle. Carbonate potassique. Méthylamine.

La solution étant évaporée à siccité, on fond le résidu laisse refroidir, puis on le mélange, avec le double de soi de chaux caustique en poudre, et on chauffe doucement c lange. Il se dégage du gaz méthyliac qu'on recueille sur la mercure. (A. Wurtz.)

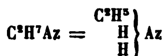
La méthylamine est un gaz incolore qui se condense à qu degrés au-dessous de 0° en un liquide léger. Elle est inflamm brûle avec une flamme pâle. Son odeur est fortement ammoi et rappelle en même temps celle de la marée. C'est le plus s de tous les gaz. 1 volume d'eau à 12°,5 en absorbe 1153, lumes.

La solution aqueuse de méthylamine possède l'odeur du ga saveur caustique et une forte réaction alcaline. Elle précipi oxydes métalliques de leurs solutions, comme fait l'ammon

Expérience. Dans une solution de sulfate de cuivre, je vers solution de méthylamine ; je vois d'abord apparaître un pré bleu clair, qui disparaît si je verse un excès de méthylami liqueur est alors d'un beau bleu comme l'eau céleste.

Chlorhydrate de méthylamine CH^5Az,HCl. — Il se disti du chlorhydrate d'ammoniaque par sa solubilité dans l'alcool b lant, d'où il se dépose en grandes lames incolores, déliquesce Il forme avec le chlorure de platine un précipité jaune, sol dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en paillettes d'un j d'or. C'est un *chloroplatinate* $(CH^5Az,HCl)^2 + PtCl^4$.

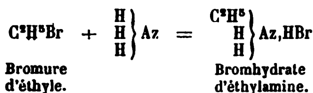
ETHYLAMINE.



$$C^2H^7Az = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

prépare l'éthylamine par un procédé tout à fait analogue à qui donne la méthylamine (page 510), savoir : en décompo- le cyanate ou le cyanurate d'éthyle par la potasse bouillante, idensant les vapeurs d'éthylamine dans de l'eau aiguisée d'a- chlorhydrique. Le chlorhydrate d'éthylamine sec est décom- par la chaux caustique. (A. Wurtz.)

autre procédé a été indiqué par M. Hofmann. Il consiste à réagir l'ammoniaque sur le bromure ou sur l'iodure d'éthyle.



$$\underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \underset{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,HBr}$$

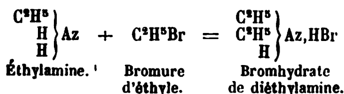
thylamine est un liquide incolore, mobile, léger. Elle bout à !. Son odeur est forte et tout à fait semblable à celle de l'am- iaque.

éthylamine est inflammable. Elle se mêle en toutes proportions au, à l'alcool et à l'éther. Sa solution aqueuse est caustique. précipite la plupart des sels métalliques comme la solution nmoniaque. Elle redissout l'hydrate cuivrique, comme celle-ci, rmant une sorte d'eau céleste.

hlorhydrate d'éthylamine C^2H^7Az,HCl. — Ce sel cristallise grandes lames déliquescentes, solubles dans l'alcool absolu. Sa ution aqueuse donne avec le bichlorure de platine un précipité né par des paillettes jaunes, solubles dans l'eau bouillante et constituent le chloroplatinate $(C^2H^5Az,HCl)^2 + PtCl^4$.

THYLAMINE, TRIÉTHYLAMINE, HYDRATE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM.

Diéthylamine. — En chauffant l'éthylamine avec du bromure hyle, M. Hofmann a obtenu le bromhydrate de diéthylamine.



$$\underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az} + \underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} = \underset{\text{Bromhydrate de diéthylamine.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az,HBr}$$

Ce sel, décomposé par un alcali, donne la *diéthylamine*,



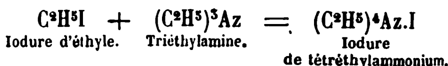
qui est un liquide bouillant à 57°,5, doué d'une odeur ammoni[ac]

Triéthylamine. — Par une réaction semblable, la diéthyl[amine] réagissant à son tour sur le bromure d'éthyle, il se form[e] bromhydrate de triéthylamine



dont les alcalis dégagent la *triéthylamine*, liquide incolore, b[ouil]lant à 91°, doué d'une odeur ammoniacale et d'une réaction [forte]ment alcaline.

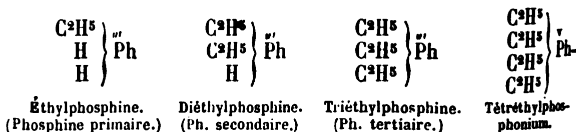
Hydrate de tétréthylammonium. — Lorsqu'on chau[ffe au] bain-marie un mélange d'iodure d'éthyle et de triéthyl[amine,] les deux corps se combinent et forment le corps que M. Hof[mann] a nommé *iodure de tétréthylammonium.*



Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, ce dernier corps donne de l'i[o]dure d'argent et de l'hydrate de tétréthylammonium $(C^2H^5)^4Az$... base puissante, cristallisable, très-soluble dans l'eau, compa[rable] dans son énergie à la potasse caustique.

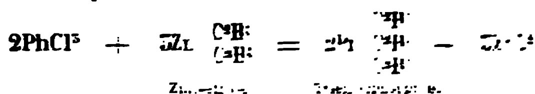
ÉTHYLPHOSPHINES.

On connaît les phosphines éthyliques primaire, secondaire [et] tertiaires, ainsi que les combinaisons de tétréthylphosphonium :

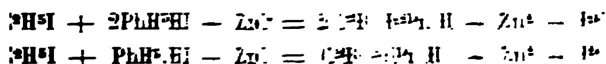


Les deux premières ont été découvertes récemment par M. Ho[f]mann. La troisième est due aux beaux travaux de MM. Cahours et

iann qui l'ont obtenue par l'action du [illegible]
e zinc-éthyle.



est nécessaire d'opérer [illegible]
le avec de l'éther [illegible]
phine se produisent [illegible]
: de l'iodure de phosphonium [illegible]
phoré $PH^3.HI$ page [illegible]



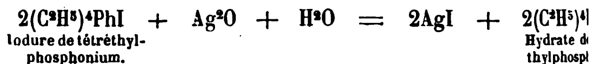
s deux réactions [illegible]
les deux phosphines [illegible]
xerce l'eau sur les deux iodhydrates [illegible]
lhydrate de [illegible] est décomposé par l'eau comme
l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, tandis que l'iodhydrate de
hylphosphine n'est décomposé que par l'action des alcalis. Il
it donc d'ajouter de l'eau au produit de la réaction pour mettre
monéthylphosphine en liberté. Lorsque celle-ci a été complètement
it chassée par la chaleur, on ajoute de la potasse au résidu de
nière à dégager la diéthylphosphine. Ces opérations doivent se
e dans un courant d'hydrogène.

Monéthylphosphine $(C^2H^5)H^2Ph$. — Liquide incolore, plus léger
: l'eau, insoluble dans l'eau, bouillant à 25°. Il est doué d'une
ur des plus désagréables. Elle s'enflamme au contact du chlore
de l'acide azotique. Son *iodhydrate* est en belles tables qua-
ngulaires blanches.

Diéthylphosphine $(C^2H^5)^2HPh$. — Liquide incolore, plus léger
e l'eau, bouillant à 85°. Elle est très-avide d'oxygène et peut
nflammer spontanément au contact de l'air.

Triéthylphosphine $(C^2H^5)^3Ph$. — Elle constitue un liquide in-
lore, bouillant 127°. Densité = 0,812 à 15°. Elle se combine di-
tement à l'oxygène, en donnant l'*oxyde de triéthylphosphine*
$(C^2H^5)^3PhO$. C'est un corps solide, cristallin, très-soluble
dans l'alcool ; *il distille à 240°.*

Traitée par l'iodure d'éthyle, la triéthylphosphine donne dure de tétréthylphosphonium $(C^2H^5)^4PhI$, composé qui s'o en fort beaux cristaux. Cet iodure, traité par l'oxyde d'arge mide fournit l'hydrate correspondant, qui constitue une bas énergique.

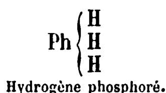


$$2(C^2H^5)^4PhI + Ag^2O + H^2O = 2AgI + 2(C^2H^5)^4$$

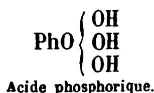
Iodure de tétréthyl-phosphonium. Hydrate de thylphosp

PRODUITS D'OXYDATION DES ÉTHYLPHOSPHINES.

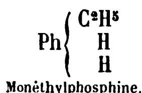
Traités par l'acide azotique fumant, dans des condition nables, les éthylphosphines se comportent d'une maniè caractéristique. La monéthylphosphine se transforme en u dibasique, l'*acide monéthylphosphinique ;* la diéthylphosphine l'*acide diéthylphosphinique*, monobasique. La triéthylph donne un composé indifférent, signalé plus haut. Si à c on ajoute que l'hydrogène phosphoré fournit dans les mên constances l'acide phosphorique, on voit qu'on peut envis produits d'oxydation précédents comme de l'acide phosp dans lequel 1, 2 ou 3 groupes OH sont remplacés par au groupes éthyliques :



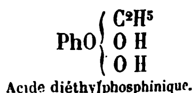
Hydrogène phosphoré.



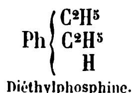
Acide phosphorique.



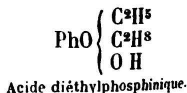
Monéthylphosphine.



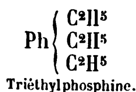
Acide diéthylphosphinique.



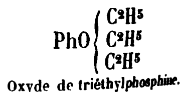
Diéthylphosphine.



Acide diéthylphosphinique.



Triéthylphosphine.



Oxyde de triéthylphosphine.

ste des combinaisons de l'arsenic avec l'éthyle tout à fait es aux phosphines; nous les avons déjà signalées (page 453). ıait en outre les combinaisons éthylées correspondantes au ; et à ses dérivées (page 485).

COMPOSÉS ORGANO-MÉ ALLIQUES

ZINC-ÉTHYLE.



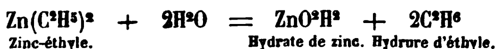
$\overset{\prime\prime}{Zn}(C^2H^5)^2$

i les composés qui résultent de l'union des métaux avec les x alcooliques, un des plus importants est le zinc-éthyle, dont la découverte à M. Frankland.

préparer ce composé, on chauffe au bain-marie de l'iodure ; avec de la tournure de zinc à laquelle on ajoute une petite é d'un alliage de zinc et de sodium. Il se forme de l'iodure et du zinc-éthyle. La réaction terminée, on distille et on e à part ce qui passe au-dessus de 115°.

nc-éthyle est un liquide incolore, mobile, fortement réfrin- . est doué d'une odeur particulière, pénétrante, fort désa- . Il bout à 118°. Au contact de l'air, il s'enflamme spontané- t brûle avec une flamme verte, en répandant des fumées es d'oxyde de zinc.

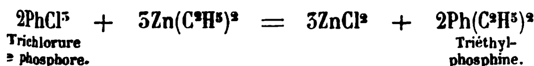
érience. Dans un tube renfermant une petite quantité de zinc- je fais arriver de l'eau. Il se manifeste à l'instant un vif dé- ent de gaz, et il se forme un dépôt blanc. Le gaz est de l'hy- d'éthyle, le dépôt de l'hydrate de zinc.



$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{Zn(C^2H^5)^2} + 2H^2O = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{ZnO^2H^2} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{2C^2H^6}$$

zinc-éthyle se prête aux doubles décompositions.

faisant réagir le trichlorure de phosphore sur ce corps, ofmann et Cahours ont obtenu une combinaison de phosphore thyle qu'ils ont nommée *triéthylphosphine* (page 513) : il s'est ; en même temps du chlorure de zinc.



$$\underset{\text{Trichlorure de phosphore.}}{2PhCl^3} + 3Zn(C^2H^5)^2 = 3ZnCl^2 + \underset{\text{Triéthyl-phosphine.}}{2Ph(C^2H^5)^3}$$

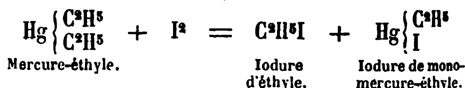
xiste un zinc-*méthyle* $Zn(CH^3)^2$ correspondant au zinc-éthyle.

MERCURE-MÉTHYLE ET MERCURE-ÉTHYLE.

Parmi les combinaisons organo-métalliques, mentionnons core le *mercure-méthyle* $Hg(CH^3)^2$ et le *mercure-éthyle* Hg(C MM. Frankland et Duppa ont obtenu ces composés en faisant ré l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle sur un amalgame de sod (1 partie de sodium sur 500 parties de mercure), en présence d petite quantité d'éther acétique.

Le mercure-éthyle est un liquide incolore, insoluble dans l' inflammable. Densité, 2,24. Point d'ébullition, 158°—160°. C'e des corps les plus dangereux que l'on connaisse. Sa vapeur, ins pendant quelque temps, même en petite quantité, produit un toxication mortelle.

Le chlore, le brome, l'iode décomposent instantanément le cure-éthyle avec formation d'un composé de monomercure-é



$$Hg\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + I^2 = C^2H^5I + Hg\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right.$$

Mercure-éthyle. Iodure d'éthyle. Iodure de mono-mercure-éthyle.

STANNÉTHYLES.

La découverte des nombreuses combinaisons d'étain et d est due à M. Lœwig. Leur histoire a été complétée par MM. l land, Cahours et Riche.

Comme nous avons précédemment indiqué la nomencla la constitution des stannéthyles (page 454), nous nous born décrire ici quelques-unes de ces intéressantes combinaison

Stannodiéthyle $Sn(C^2H^5)^2$. — On l'obtient à l'état d' lorsqu'on chauffe vers 180° l'iodure d'éthyle avec de la l d'étain. L'iodure $SnEt^2I^2$, purifié par cristallisation dans l fournit le stannodiéthyle libre, lorsqu'on traite sa solution zinc, qui s'empare de l'iode.

Le stannodiéthyle forme un précipité amorphe blanc, in dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les alcalis et dans des, avec lesquels il forme des sels.

Chauffé à 150°, il entre en ébullition, mais se décomp grande partie en stannotétréthyle et étain

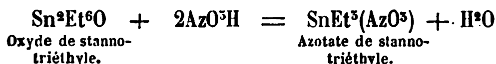


$$2SnEt^2 = SnEt^4 + Sn$$

iodure de stannodiéthyle cristallise en aiguilles d'un jaune

tannotriéthyle ou **sesquistannéthyle** $Sn^2(C^2H^5)^6$ = n–SnEt³. — Il se forme en même temps que le précédent lorsn fait réagir un alliage d'étain et de sodium sur l'iodure d'ée. On l'isole par distillation ; il bout à 180°. Il joue le rôle de cal et se combine directement à l'oxygène.

oxyde Sn^2Et^6O constitue des prismes renfermant une molécule u de cristallisation. Ces cristaux sont fusibles à 44°. L'oxyde disà 272°. Il forme des sels cristallisables en s'unissant aux acides



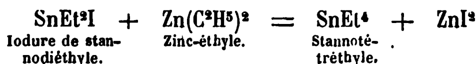
$$Sn^2Et^6O + 2AzO^3H = SnEt^3(AzO^3) + H^2O$$

Oxyde de stannotriéthyle. Azotate de stannotriéthyle.

'iodure $SnEt^3I$ est un liquide doué d'une odeur de moutarde, illant sans décomposition à 235 — 238°. Densité à 15° = 1,833.

tannotétréthyle $Sn(C^2H^5)^4$. — Liquide incolore, à peine odot, bouillant à 181°. Densité = 1,187.

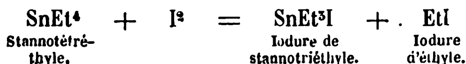
se forme notamment par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure stannodiéthyle.



$$SnEt^2I + Zn(C^2H^5)^2 = SnEt^4 + ZnI^2$$

Iodure de stannodiéthyle. Zinc-éthyle. Stannotétréthyle.

'est un composé saturé qui n'entre pas en combinaison, mais donne sous l'influence des réactifs énergiques des combinaisons stannodiéthyle ou de stannotriéthyle. Ainsi l'iode donne lieu à 'éaction suivante :



$$SnEt^4 + I^2 = SnEt^3I + EtI$$

Stannotétréthyle. Iodure de stannotriéthyle. Iodure d'éthyle.

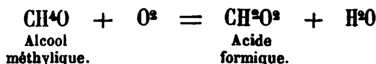
CIDES GRAS VOLATILS DÉRIVÉS DES ALCOOLS

Mode de formation et constitution. — Ces acides résultent l'oxydation des alcools dont nous venons de décrire les principaux nposés. Ils prennent encore naissance dans une foule d'autres ıctions, et un grand nombre d'entre eux existent tout formés dans nature, soit à l'état de liberté, soit à l'état de combinaison dans corps gras neutres, *qui sont* les huiles et les graisses.

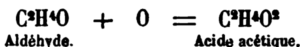
Leur composition est exprimée par la formule générale C^nH^{2n}
Ils renferment tous 1 atome d'oxygène de plus, 2 atomes d'hyd
gène de moins que les alcools auxquels ils se rattachent.

Leurs principaux modes de formation sont les suivants :

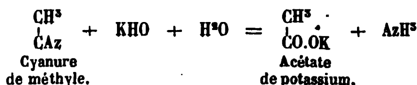
1° Oxydation d'un alcool :


$$CH^4O + O^2 = CH^2O^2 + H^2O$$
Alcool méthylique. — Acide formique.

2° Oxydation d'une aldéhyde :

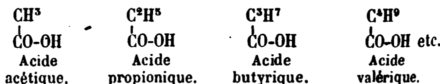

$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$$
Aldéhyde. — Acide acétique.

3° Décomposition d'un cyanure organique par la potasse bouill

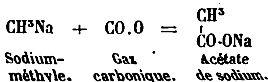

$$\begin{matrix}CH^3\\ | \\ CAz\end{matrix} + KHO + H^2O = \begin{matrix}CH^3\\ | \\ CO.OK\end{matrix} + AzH^3$$
Cyanure de méthyle. — Acétate de potassium.

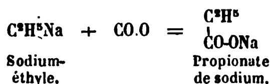
L'acide acétique prend naissance dans cette dernière réac
par suite de l'union du carbone du cyanogène avec l'oxygène
potasse et de l'eau, l'hydrogène de ces deux corps se comb
avec l'azote du cyanogène pour former de l'ammoniaque. On
donc admettre dans l'acide acétique un radical carbonyle C(
d'un côté à un groupe méthylique (celui du cyanure de mét
et de l'autre à un groupe oxhydryle OH.

Les autres acides de la série possèdent une constitution
blable.


$$\begin{matrix}CH^3\\ | \\ CO\text{-}OH\end{matrix} \quad \begin{matrix}C^2H^5\\ | \\ CO\text{-}OH\end{matrix} \quad \begin{matrix}C^3H^7\\ | \\ CO\text{-}OH\end{matrix} \quad \begin{matrix}C^4H^9\\ | \\ CO\text{-}OH\end{matrix} \text{ etc.}$$
Acide acétique. — Acide propionique. — Acide butyrique. — Acide valérique.

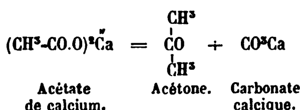
4° Une expérience M. Wanklyn fournit un appui direct à c
hypothèse sur la constitution des acides gras. Ce chimiste a réa
la synthèse des acides acétique et propionique en dirigeant un c
rant de gaz carbonique sur du sodium-méthyle ou du sodi
éthyle, composés organo-métallique qui résultent de l'action du
dium sur le zinc-méthyle ou sur le zinc-éthyle.


$$CH^3Na + CO.O = \begin{matrix}CH^3\\ | \\ CO\text{-}ONa\end{matrix}$$
Sodium-méthyle. — Gaz carbonique. — Acétate de sodium.

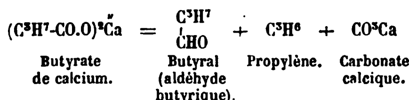


…opriétés générales. — 1° Les acides gras volatils de la série …O² sont monobasiques : ils renferment 1 atome d'hydrogène …le d'être remplacé par une quantité équivalente de métal.

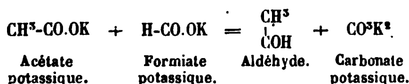
Soumis à la distillation sèche, un grand nombre de leurs sels …ent des acétones et un carbonate.



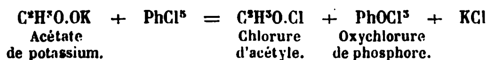
Dans la même réaction il peut se former une aldéhyde et un …ure d'hydrogène C^nH^{2n}. (Chancel.)



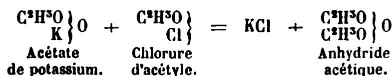
Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'un sel … acide gras avec un formiate, le produit principal de la réaction …une aldéhyde. (Piria.)



Soumis à l'action du perchlorure ou de l'oxychlorure de phos-…re, les acides gras se convertissent en chlorures. (Gerhardt.)

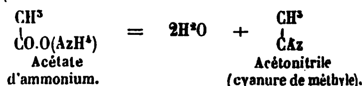


En réagissant sur les sels des acides gras, ces chlorures donnent … à la formation d'acides anhydres. (Gerhardt.)



Soumis à l'*action de* l'acide phosphorique anhydre, les sels

ammoniacaux des acides gras perdent $2H^2O$ et se convertissent en nitriles ou éthers cyanhydriques. (Dumas, Malaguti et Le Blanc; Frankland et Kolbe.)



$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.O(AzH^4) \end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CAz \end{matrix}$$

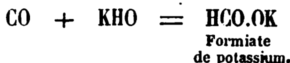
Acétate d'ammonium. — Acétonitrile (cyanure de méthyle).

ACIDE FORMIQUE.



$$CH^2O^2$$

Cet acide, découvert en 1760 par S. Fischer dans les fourmis rouges, prend naissance dans un très-grand nombre de réactions, notamment par l'oxydation de l'esprit de bois (page 479), par la décomposition de l'acide cyanhydrique sous l'influence des acides ou des alcalis (page 465), par la distillation de l'acide oxalique, par l'oxydation d'une foule de matières organiques, telles que l'amidon, le sucre, etc. M. Berthelot l'a formé artificiellement en chauffant pendant longtemps à 100°, dans des ballons scellés à la lampe, de l'oxyde de carbone avec une solution concentrée de potasse.



$$CO + KHO = HCO.OK$$

Formiate de potassium.

Préparation. — Pour le préparer, on fait bouillir, dans une cornue spacieuse, de l'amidon avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu. On sature par du carbonate de plomb le liquide acide qui s'est rassemblé dans le récipient. On obtient ainsi du formiate de plomb que l'on fait cristalliser. Pour en retirer l'acide formique, on le décompose à chaud par un courant de gaz sulfhydrique sec. L'acide formique distille. (Dœbereiner.)

Un autre procédé consiste à chauffer, à 100°, parties égales d'acide oxalique et de glycérine. L'acide oxalique se dédouble, dans ces conditions, en gaz carbonique et en acide formique qui distille. On le sature par le carbonate de plomb, et l'on achève la préparation comme il a été dit plus haut. (Berthelot.)

Propriétés. — L'acide formique est un liquide incolore, doué d'une odeur piquante et d'une saveur très-acide. Il bout à 99° et se prend en une masse cristalline à + 8°,5. Il se mêle à l'eau en toutes proportions.

périences. 1° Je verse dans un tube bouché une petite quantité de formique, j'ajoute un excès d'acide sulfurique et je chauffe ement. Il se manifeste un dégagement régulier d'un gaz que je allumer à la bouche du tube et qui brûle avec une flamme bleue. est de l'oxyde de carbone. Il prend naissance en vertu de la ion suivante :



$$CH^2O^2 = CO + H^2O$$

A une solution d'azotate d'argent j'ajoute de l'acide formique chauffe. Au bout de quelques instants, la liqueur se trouble; argent se précipite sous forme d'une poudre grise, et il se dé- du gaz carbonique.

acide formique s'est donc oxydé en réduisant l'azotate d'argent.



$$CH^2O^2 + O = CO^2 + H^2O$$

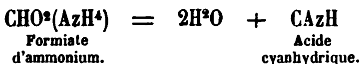
chlore détermine une réaction analogue.



$$CH^2O^2 + Cl^2 = CO^2 + 2HCl$$

ormiates. — L'acide formique est un acide énergique qui neu- se parfaitement les bases. Il est monobasique. Un de ses atomes drogène peut être remplacé par une quantité équivalente de al. Les formiates sont solubles : les plus caractéristiques sont le *iate de cuivre* $(CHO^2)^2\overset{''}{Cu}+4H^2O$ qui cristallise en magnifiques mes clinorhombiques et le *formiate de plomb* $(CHO^2)^2\overset{''}{Pb}$ qui forme ongues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide.

e *formiate d'ammonium*, qu'on obtient en saturant l'acide for- ue par l'ammoniaque, cristallise en prismes très-solubles dans u. Chauffé brusquement vers 200°, il se dédouble en acide prus- ie (formonitrile) et en eau. (Pelouze.)



$$\underset{\text{Formiate d'ammonium.}}{CHO^2(AzH^4)} = 2H^2O + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH}$$

ALDÉHYDE FORMIQUE.



$$CH^2O = H\text{-}COH$$

. Hofmann a obtenu récemment ce corps en soumettant l'es ois à la combustion lente, à l'aide d'une spirale de platine



$$CH^4O + O = H^2O + CH^2O$$

Cette aldéhyde se forme aussi dans la distillation du formiate de baryum ou de calcium. Elle n'est pas connue à l'état de pureté. Elle possède une certaine tendance à se polymériser, pour former un composé solide que M. Boutlerow a désigné sous le nom de *dioxyméthylène*.

COMBINAISONS ACÉTIQUES

On admet dans ces composés l'existence d'un radical monoatomique acétyle $(C^2H^3O) = (CO\text{—}CH^3)$. C'est de l'éthyle oxydé.

$(C^2H^5)'$ Éthyle.	$(C^2H^3O)'$ Acétyle.
CH^3 — CH^2 Éthyle.	CH^3 — CO Acétyle.

L'aldéhyde est l'hydrure de ce radical. L'acide acétique en est l'hydrate. L'acétone en est le méthylure. On connaît en outre un oxyde d'acétyle, un chlorure d'acétyle, une ammoniaque acétylique, qui est l'acétamide, etc.

Les formules suivantes font ressortir les rapports de composition qui existent entre tous ces corps.

$C^2H^3O.H$ Hydrure d'acétyle (aldéhyde).	$C^2H^3O.OH$ Acide acétique (hydrate d'acétyle).
$C^2H^3O.Cl$ Chlorure d'acétyle.	$(C^2H^3O)^2O$ Oxyde d'acétyle (acide acétique anhydre).
$C^2H^3O.CH^3$ Méthylure d'acétyle (acétone).	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ Acétamide.

ACIDE ACÉTIQUE.


$C^2H^4O^2$

L'acide acétique est l'acide du vinaigre. C'est le produit de l'oxydation de l'alcool. Il se forme dans une foule d'autres réactions, parmi lesquelles nous citerons l'oxydation de l'aldéhyde (page 518), la décomposition du cyanure de méthyle par la potasse (page 518),

ction du gaz carbonique sur le sodium-méthyle (519), la distil-
ion sèche d'un très-grand nombre de substances organiques, telles
e le bois, l'amidon, la gomme, le sucre, etc.

Préparation. — C'est la distillation du bois qui fournit les antités considérables d'acide acétique que l'industrie emploie. pération s'effectue dans de grands cylindres en tôle, qui sont uffés sur un foyer (*fig.* 123). Les produits de la distillation

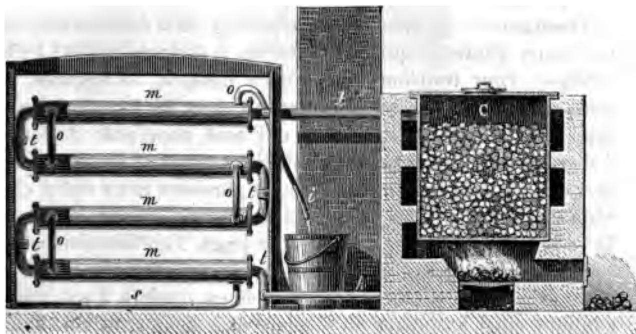


Fig. 123.

sistent en liquides et en gaz. Les liquides sont condensés dans grand serpentin *tt* refroidi par de l'eau qui circule dans les ıchons *m*; les gaz sont ramenés dans le foyer en *h*. Le produit lensé est formé par une partie aqueuse et par du goudron. On oumet à une nouvelle distillation pour séparer la plus grande ie de ce dernier. Les premières portions qui passent renferment l'esprit de bois (p. 479); ce qui distille ensuite renferme de ide acétique. On neutralise le liquide acide par la chaux; on vertit l'acétate de calcium en acétate de sodium en y ajoutant solution de sulfate de sodium. La liqueur, séparée par filtra- du sulfate calcique, donne, par l'évaporation, de l'acétate de ium encore coloré en brun par des matières goudronneuses. On uit celles-ci en *frittant* le sel, c'est-à-dire en le chauffant pen- t quelque temps à 250°, température qui charbonne les ma- s goudronneuses et respecte l'acétate de sodium. On reprend l'eau, on filtre, on concentre et l'on fait cristalliser. On obtient i des cristaux d'acétate de sodium pur, qu'on nommait autre-

fois *pyrolignite de soude*. Pour en retirer l'acide acétique, on dessèche ce sel et on le distille avec les 3/5 de son poids d'acide sulfurique concentré.

On peut se contenter de décomposer le sel sec par une quantité exacte d'acide sulfurique. L'acide acétique se sépare du sulfate de sodium ; on le décante et on le soumet à la congélation. Les parties demeurées liquides sont séparées. La masse solide constitue l'acide acétique pur.

Vinaigre. — Le vinaigre est le produit de la fermentation acide du vin ou d'autres liquides spiritueux. Il doit son acidité à l'acide acétique. Pour transformer le vin en vinaigre, on emploie, à Orléans, le procédé suivant : on introduit dans des tonneaux, qui ont déjà servi à cette opération, et qui sont imprégnés de ferment, d'abord une petite quantité de vinaigre chaud et puis du vin, par portions, en laissant un intervalle de plusieurs jours entre chaque addition de vin, et l'on expose les tonneaux à une température de 24° à 27°. Au bout d'une quinzaine de jours, l'acétification est complète. On soutire alors une partie du vinaigre formé et on le remplace par du vin qui va se transformer en vinaigre à son tour. On continue ainsi à soutirer du vinaigre et à ajouter du vin. Dans ces circonstances, l'alcool du vin se convertit en acide acétique sous l'influence d'un ferment particulier, qu'on désigne sous le nom de *mère du vinaigre*. C'est une production végétale, un mycoderme (*Mycoderma aceti*) qui apparaît à la surface du liquide et qui attire l'oxygène de l'air pour le céder ensuite à l'alcool. (Pasteur.) Son action peut être comparée à celle du noir de platine (page 489).

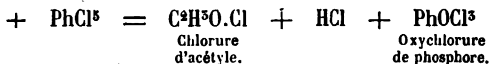
Un autre procédé consiste à faire couler sur des copeaux de hêtre un mélange d'eau-de-vie, d'eau, et d'une matière albuminoïde (suc exprimé de pommes de terre, de betteraves, de topinambours, etc.), renfermant les éléments nécessaires à la production du ferment. Les copeaux de hêtre, trempés d'avance dans du vinaigre fort, sont contenus dans un tonneau A (*fig.* 124) et reposent sur un double fond percé de trous. Des tubes *tt*, traversent la partie supérieure, de manière à entretenir un courant d'air dans l'intérieur du tonneau. Dans ces conditions, le liquide qui se répand sur les copeaux et qui présente à l'air une large surface, s'oxyde avec une telle énergie que la température s'élève à + 30°, et qu'il suffit, pour terminer l'acétification, de faire arriver une seconde fois le liquide sur les copeaux.

és de l'acide acétique — L'acide acétique est solide le + 17° et cristallise en grandes lames. Il bout à 117°)° est égale ;on odeur et acide. sif. Il se ɜt à l'alcool ·oportions. ajoute de roduit une Le maxi- ɪntraction, équent de ·respond à représen- + H^2O. travers un celaine in- ies vapeurs ique don- et du char- ɔetite quantité, de l'acétone, de la benzine, de l'hydrate de la naphtaline. (Berthelot.)



Fig. 124.

ɪrure de phosphore convertit l'acide acétique en chlo- e avec formation d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure e.



$$+ \quad PhCl^5 = C^2H^3O.Cl + HCl + PhOCl^3$$

Chlorure d'acétyle. — Oxychlorure de phosphore.

ɜ. Je chauffe, dans un tube bouché, un mélange d'acé- ssium et d'acide arsénieux : il se dégage des vapeurs ıisses, douées d'une odeur d'ail très-intense et très-

ɾience permet de découvrir et de caractériser les plus s d'acide acétique. S'il existe à l'état de liberté dans une commence par le combiner avec la potasse.

ɾs blanches qui se dégagent sont dues à un corps qu'or trefois sous le nom de *liqueur fumante de Cadet* (p. 485)

ACÉTATES.

Les acétates neutres les plus importants ont pour formule $C^2H^3O^2.R'$ ou $(C^2H^3O^2)^2R''$ suivant que le métal qui remplace l'hydrogène basique de l'acide acétique est monoatomique ou diatomique. Il existe un grand nombre d'acétates basiques.

Acétate de potassium $C^2H^3O^2K$. — On le prépare en saturant l'acide acétique par le carbonate de potassium, et en évaporant à siccité. On l'obtient ainsi sous forme de lamelles cristallines très déliquescentes, qu'on nommait autrefois *terre foliée du tartre*. Ce sel fond à 292°. Il est extrêmement soluble dans l'eau.

Acétate de sodium $C^2H^3O^2Na + 3H^2O$. — On le prépare sur une grande échelle dans les arts (page 523). On le désignait autrefois sous le nom de *pyrolignite de soude*.

Il cristallise en gros prismes clinorhombiques, très-solubles dans l'eau, et qui s'effleurissent dans un air sec.

Acétates de plomb. — L'acétate neutre de plomb $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$, autrefois désigné sous le nom de *sel de Saturne*, se prépare en neutralisant l'acide acétique par la litharge. Il cristallise en prismes clinorhombiques, transparents, efflorescents, doués d'une saveur à la fois sucrée et astringente. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide et dans 8 parties d'alcool. Il fond à 75°,5.

La solution d'acétate de plomb neutre dissout l'oxyde de plomb. Il se forme ainsi, suivant les proportions de l'oxyde entré en dissolution, divers sels basiques dont les plus importants sont : un *acétate bibasique* $(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + 4H^2O$ et un *acétate de plomb tribasique* $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2PbO + nH^2O$. Ces deux sels se forment généralement l'un et l'autre lorsqu'on fait bouillir une solution d'acétate de plomb avec de la litharge. La solution ainsi obtenue est employée en médecine et désignée sous le nom d'*extrait de Saturne*.

Expériences. 1° Je verse quelques gouttes d'extrait de Saturne dans de l'eau de puits : la liqueur se trouble par suite de la formation d'un précipité de sulfate et de carbonate de plomb.

Cette liqueur est employée en médecine sous le nom d'*eau blanche* ou d'*eau de Goulard*.

2° Dans une solution de sous-acétate de plomb, je dirige un cou-

le gaz carbonique. La liqueur se trouble parce qu'il se forme
pôt de carbonate de plomb.
ıs cette réaction, qui sert de base à la préparation de la céruse
e Clichy, l'acétate de plomb basique abandonne au gaz carbo-
l'excès d'oxyde de plomb et se convertit de nouveau en acé-
eutre qui demeure en solution.

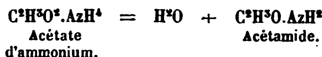
étates de cuivre. — On prépare l'*acétate de cuivre neutre*)²)²Cu + H² ou *verdet* par double décomposition, en mêlant
olutions chaudes d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre.
ate cuivrique se dépose par le refroidissement. Il cristallise
ıux prismes clinorhombiques, d'un vert bleuâtre foncé, qu'on
ıait autrefois sous le nom de *cristaux de Vénus*. Il se dissout
5 fois son poids d'eau bouillante. La solution aqueuse étendue
ompose par l'ébullition, en laissant déposer un acétate triba-
et en dégageant de l'acide acétique.

uffé, l'acétate cuivrique perd d'abord son eau de cristallisa-
, se décompose lorsque la température a atteint 240° ou 250°,
ssant dégager de l'acide acétique, de l'acétone, du gaz carbo-
Il reste du cuivre métallique très-divisé. Le produit de la
ıtion est un liquide bleu. Rectifié, ce liquide donne de l'acide
ue mêlé d'une petite quantité d'acétone : on le désignait
ois sous le nom de *vinaigre radical*.

connaît, sous le nom de *vert-de-gris*, un acétate de cuivre
e qui est formé, en grande partie, d'acétate bibasique
²)²Cu + CuO + 6H²O. On prépare le vert-de-gris dans le dé-
ıent de l'Hérault en abandonnant à l'air des lames de cuivre
es avec du marc de raisin. Au bout de quelques semaines, le
se recouvre de croûtes bleuâtres de vert-de-gris, qu'on dé-
et qu'on livre au commerce sous forme de boules d'un bleu
Voici la théorie de cette opération. L'alcool, formé par la fer-
tion du sucre qui imprègne le marc de raisin, s'oxyde à l'air
ıe à l'état d'acide acétique ; sous l'influence de ce dernier, le
lui-même attire l'oxygène : il se forme de l'eau et de l'acétate
vre basique.

tate d'argent $C^2H^3O^2Ag$. — Ce sel, qui est peu soluble dans
se précipite lorsqu'on mêle des solutions concentrées d'acé-
 sodium et d'azotate d'argent. Il se dépose du sein de l'eau
nte en lames brillantes, nacrées, flexibles, qui noircissent à
ière.

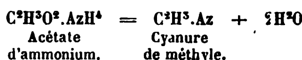
Acétate d'ammoniaque (acétate d'ammonium) $C^2H^3O^2(AzH^4)$. — En saturant l'acide acétique par un courant de gaz ammoniac, on obtient ce sel sous forme d'une masse cristalline déliquescente. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe il perd d'abord de l'ammoniaque, puis de l'acide acétique; enfin il passe de l'acétamide.



$$\underset{\text{Acétate d'ammonium.}}{C^2H^3O^2.AzH^4} = H^2O + \underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O.AzH^2}$$

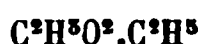
On emploie en médecine, sous le nom d'*esprit de Mindererus*, un acétate d'ammoniaque impur, chargé de matières empyreumatiques.

Distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, l'acétate d'ammonium donne du cyanure de méthyle ou acétonitrile (page 482).



$$\underset{\text{Acétate d'ammonium.}}{C^2H^3O^2.AzH^4} = \underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{C^2H^3.Az} + 2H^2O$$

ACÉTATE D'ÉTHYLE.

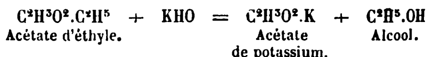


$$C^2H^3O^2.C^2H^5$$

Pour préparer cet acétate, qu'on désigne ordinairement sous le nom d'éther acétique, on distille un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et d'acétate de potassium ou de sodium. L'acétate d'éthyle passe à la distillation avec une certaine quantité d'alcool qui échappe à la réaction. Pour le purifier, on agite le liquide distillé avec une solution de chlorure de calcium, on décante l'éther qui surnage, on le déshydrate sur du chlorure de calcium et on le rectifie au bain-marie.

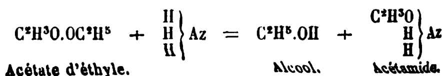
C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, très-agréable. Il bout à 74°. Sa densité à 0° est égale à 0,9105.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Comme tous les éthers composés, il est facilement dédoublé par la potasse caustique en alcool et en acétate.



$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^3O^2.C^2H^5} + KHO = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3O^2.K} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH}$$

L'ammoniaque le convertit en acétamide et en alcool.



$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^3O.OC^2H^5} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Acétamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

connaît trois acides chlorés qui dérivent par substitution de
e acétique ; ce sont :

L'acide monochloracétique. . .	$C^2H^3ClO^2$
L'acide dichloracétique.	$C^2H^2Cl^2O^2$
L'acide trichloracétique. . . .	$C^2HCl^3O^2$

cide *monochloracétique* se forme lorsqu'on dirige un courant lore dans de l'acide acétique chauffé à 100°, et exposé à l'in-on directe. Dès que le chlore commence à se dégager à l'ex-té de l'appareil, on interrompt l'opération et l'on distille. On ille ce qui passe entre 185° et 187°.

cide monochloracétique est solide; il cristallise en tables rhom-les ou en prismes. Ces cristaux sont déliquescents. Il bout 185° et 187°,8. Il est très-corrosif. Chauffé avec un excès de se, il se convertit en acide glycolique.



$$C^2H^2ClO^2.K + KOH = C^2H^2(OH)O^2.K + KCl$$

Monochloracétate de potassium. — Glycolate de potassium.

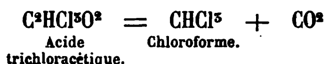
cide *trichloracétique* $C^2HCl^3O^2$, composé fort important dans oire de la science, a été découvert en 1840 par M. Dumas. Il a un des exemples les plus remarquables d'un corps formé par itution, et la comparaison de ses propriétés avec celles de e acétique a conduit M. Dumas à énoncer le premier l'idée des chimiques.

l'obtient en soumettant l'acide acétique à l'action d'un grand de chlore, au soleil.

cide trichloracétique est solide. Il cristallise en octaèdres parents, fusibles à 46°. Il bout de 195° à 200°.

solution aqueuse régénère de l'acide acétique au contact de lgame de sodium, réaction intéressante et qui a fourni un des iers exemples de *substitution inverse.* (Melsens.) On nomme le remplacement du chlore par de l'hydrogène. L'amalgame odium et l'eau constituent, en effet, une source lente d'hy-ène.

Soumis à l'ébullition avec de la potasse, l'acide trichloracétique donne du carbonate de potassium et du chloroforme.



$$C^2HCl^3O^2 = CHCl^3 + CO^2$$

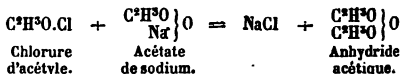
Acide trichloracétique. Chloroforme.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE OU ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE.



$$(C^2H^3O)^2O$$

Pour préparer ce corps important, découvert par Gerhardt en 1852, on fait réagir 1 partie d'oxychlorure de phosphore sur 3 parties d'acétate de sodium sec. Dans cette opération, il se forme d'abord du chlorure d'acétyle (p. 532), qui, réagissant sur un excès d'acétate de sodium, donne du chlorure de sodium et de l'acé[...] d'acétyle ou anhydride acétique.



$$C^2H^3O.Cl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O = NaCl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'acétyle. Acétate de sodium. Anhydride acétique.

L'anhydride acétique est un liquide incolore, mobile, doué d'[...] forte odeur d'acide acétique. Il bout à 138°. Mis en contact avec l'eau, il tombe d'abord au fond et en absorbe ensuite 1 molécule pour se convertir en acide acétique qui se dissout.

ALDÉHYDE OU HYDRURE D'ACÉTYLE.



$$C^2H^4O$$

Ce corps a été découvert par Dœbereiner en 1821. On doit à M. Liebig la connaissance de sa composition et de ses principales propriétés.

Préparation. — Pour préparer l'aldéhyde, on oxyde l'alcool en le faisant chauffer avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, ou mieux avec une solution de bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. On recueille dans un récipient bien refroidi les vapeurs qui se dégagent. On rectifie le liquide distillé sur du chlorure de calcium en ayant soin de recueillir seulement les portions les plus volatiles.

Ces portions sont mélangées avec deux fois leur volume d'éther, et le liquide éthéré est saturé par du gaz ammoniac. Il se dépose [...]es cristaux qui sont une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque. [...]ur en retirer l'aldéhyde, on les décompose par l'acide sulfurique

lu, ajouté en quantité exactement suffisante pour former du te d'ammoniaque; on chauffe doucement et l'on dirige les ırs d'aldéhyde dans un tube rempli de chlorure de calcium et dans un récipient bien refroidi. (Liebig.)

ropriétés. — L'aldéhyde est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur pénétrante et un peu suffocante. Elle bout à 21°. se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther. e se combine avec l'ammoniaque pour former l'aldéhyde-amaque ou acétylure d'ammonium. (Liebig.)



$$C^2H^4O,AzH^3 = C^2H^3O.AzH^4$$

e peut s'unir aux bisulfites alcalins pour former des combins cristallisables.

e possède une grande tendance à s'oxyder pour passer à l'état de acétique.



$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$$

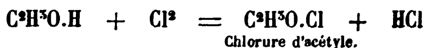
périence. A une solution d'azotate d'argent, j'ajoute de l'aldé et quelques gouttes d'ammoniaque, puis je chauffe doucement. tôt la liqueur se trouble et les parois du tube se recouvrent dépôt miroitant d'argent métallique.

us l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'aldéhyde capable de fixer 2 atomes d'hydrogène pour se convertir en ol. (A. Wurtz.)



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

chlore convertit l'aldéhyde en chlorure d'acétyle et en d'autres uits. (A. Wurtz.)



$$C^2H^3O.H + Cl^2 = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + HCl$$

ldéhyde possède une grande tendance à se convertir en modions polymériques. Parmi ces dernières, nous citerons la *pahyde* liquide et l'*élaldéhyde* solide. (Liebig.)

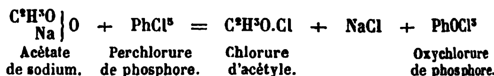
umise à l'action de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois volume d'eau, l'aldéhyde double sa molécule et se convertit en orps neutre, épais, incolore, bouillant à 93° dans le dans l'eau et réduisant le nitrate d'argent amm s est l'*aldol* $C^4H^8O^2$. (A. Wurtz.)

CHLORURE D'ACÉTYLE.



$$C^2H^3O.Cl$$

Gerhardt a obtenu ce corps en 1852, en traitant l'acétate d sodium par le perchlorure ou par l'oxychlorure de phosphore.



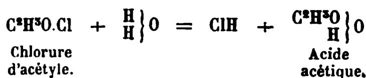
$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O + PhCl^5 = C^2H^3O.Cl + NaCl + PhOCl^3$$

Acétate de sodium. Perchlorure de phosphore. Chlorure d'acétyle. Oxychlorure de phosphore.

Le chlorure d'acétyle prend aussi naissance par l'action du chl sur l'aldéhyde.

C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur piquante; i bout à + 55°.

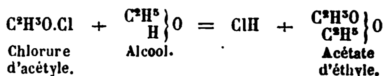
Expérience. Que l'on verse du chlorure d'acétyle dans de l'ea il va tomber au fond, mais se décomposera ensuite rapidement e acide chlorhydrique et en acide acétique.



$$C^2H^3O.Cl + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = ClH + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'acétyle. Acide acétique.

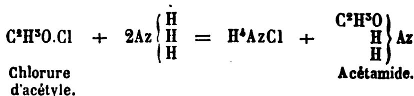
Le chlorure d'acétyle décompose de même l'alcool en forma de l'acétate d'éthyle et de l'acide chlorhydrique.



$$C^2H^3O.Cl + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = ClH + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'acétyle. Alcool. Acétate d'éthyle.

Avec l'ammoniaque, il forme de l'acétamide et du chlorure d'am monium.

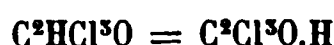


$$C^2H^3O.Cl + 2Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = H^4AzCl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorure d'acétyle. Acétamide.

En réagissant sur les acétates, il forme l'acide acétique anhydre (page 530).

CHLORAL OU HYDRURE DE TRICHLORACÉTYLE.

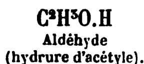


$$C^2HCl^3O = C^2Cl^3O.H$$

Ce corps important a été découvert par MM. Liebig et Dumas. I se forme par l'action prolongée du chlore sur l'alcool. C'est un li

e incolore, mobile, doué d'une odeur pénétrante particulière. ut à 94°.4 (Dumas), à 99°. (H. Kopp.)

ı peut l'envisager comme de l'aldéhyde, dont 3 atomes d'hydro- seraient remplacés, dans le radical, par 3 atomes de chlore.



$C^2H^3O.H$
Aldéhyde
(hydrure d'acétyle).

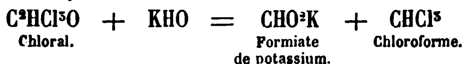


$C^2Cl^3O.H$
Chloral
(hydrure de trichloracétyle).

possède, en effet, quelques réactions qui rappellent celles de hyde. Il forme avec les bisulfites des combinaisons cristalli- s. Sa dissolution ammoniacale réduit l'azotate d'argent.

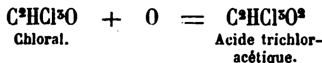
us l'influence de l'hydrogène naissant, il régénère l'aldéhyde. onne.)

s hydrates alcalins le dédoublent en formiate et en chloroforme. as.)



$$C^2HCl^3O + KHO = CHO^2K + CHCl^3$$
Chloral. Formiate de potassium. Chloroforme.

ımis à l'action de l'acide azotique, le chloral se transforme en trichloracétique, de même que l'aldéhyde se transforme en acétique.



$$C^2HCl^3O + O = C^2HCl^3O^2$$
Chloral. Acide trichloracétique.

chloral forme avec l'eau une combinaison cristallisable l³O + H²O qu'on nomme chloral hydraté. Ce dernier fond vers t bout à 98° (Personne). Il est très-soluble dans l'eau. Mis en ıct avec l'acide sulfurique concentré, il se convertit rapide- t en une substance solide, blanche, insoluble dans l'eau, qui ente la même composition que le chloral et qu'on nomme *al insoluble.*

chloral forme aussi une combinaison avec l'alcool, combi- n qu'on a nommée *alcoolate de chloral.* (Personne.)

puis quelque temps le chloral hydraté est employé avec succès édecine comme calmant et hypnotique (procurant le sommeil).

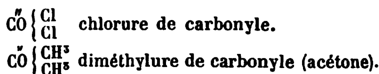
ACÉTONE.



C^3H^6O

cétone est le méthylure d'acétyle, $C^2H^3O.CH^3$, et comme l'acé- ui-même est du méthylure de carbonyle (oxyde de ca

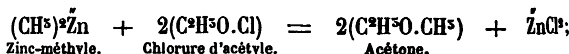
CH^3CO, il en résulte que l'acétone peut être envisagée comme d[…] diméthylure de carbonyle $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$.



$$\overset{''}{CO}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. \text{ chlorure de carbonyle.}$$

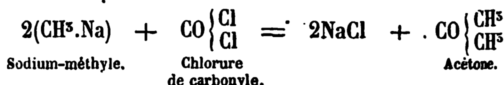
$$\overset{''}{CO}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \text{ diméthylure de carbonyle (acétone).}$$

On a réussi, en effet, à faire la synthèse de l'acétone, soi[t] traitant le chlorure d'acétyle par le zinc-méthyle (Pebal et Freu[nd])



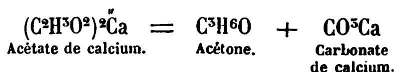
$$\underset{\text{Zinc-méthyle.}}{(CH^3)^2\overset{''}{Zn}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2(C^2H^3O.Cl)} = \underset{\text{Acétone.}}{2(C^2H^3O.CH^3)} + \overset{''}{Zn}Cl^2;$$

soit en traitant le sodium-méthyle par le gaz chloroxycarboni[que] (chlorure de carbonyle) :



$$\underset{\text{Sodium-méthyle.}}{2(CH^3.Na)} + \underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{CO\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} = 2NaCl + \underset{\text{Acétone.}}{CO\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}$$

Préparation. — On prépare l'acétone en distillant, dans [une] cornue de grès, de l'acétate de calcium sec. On condense les [va]peurs qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. Le liqui[de] condensé est distillé au bain-marie sur un excès de chlorure d[e] calcium.

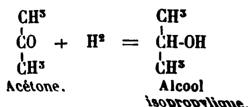


$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{(C^2H^3O^2)^2\overset{''}{Ca}} = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CO^3Ca}$$

Propriétés. — L'acétone est un liquide incolore, doué d'un[e] odeur éthérée un peu empyreumatique. Elle bout à 56°. Elle s[e] dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois.

Comme l'aldéhyde, l'acétone peut former des combinaisons cris[tallisables] tallisables avec les bisulfites alcalins.

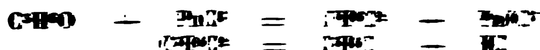
Soumise à l'action de l'hydrogène naissant, en présence de l'a[-] malgame de sodium et de l'eau, elle fixe H^2 et se convertit en [un] isomère de l'alcool propylique (page 504) qui a reçu le nom d'al[-] cool isopropylique (Friedel.)



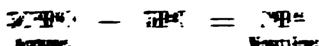
$$\underset{\text{Acétone.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO\\|\\CH^3\end{matrix}} + H^2 = \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\text{-}OH\\|\\CH^3\end{matrix}}$$

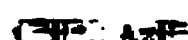
voit, d'après [illegible] alcool [illegible] me un groupe [illegible] ool secondaire [illegible].

squ'on ajoute [illegible] de phosphore [illegible] e naissance à deux [illegible]), bout à [illegible] lel.)



cide sulfurique [illegible] nts de l'eau et la convertit en un carbure d'hydrogène qu'on le nom de mésitylène. Une

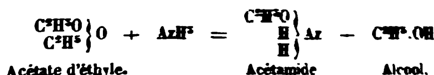




ACÉTAMIDE.

$C^2H^5O.AzH^2$

obtient cette amide en chauffant l'acétate d'éthyle à 100°, des tubes scellés, avec une solution aqueuse d'ammoniaque. forme de l'alcool et de l'acétamide selon l'équation :



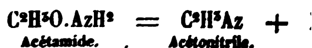
$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + C^2H^5.OH$$

Acétate d'éthyle. Acétamide Alcool.

ır l'évaporation de la liqueur dans le vide, l'acétamide reste. 'obtient pure en la distillant et en recueillant ce qui passe auus de 200°.

acétamide se forme aussi par l'action de l'ammoniaque sur le rure d'acétyle (page 532).

'acétamide est solide et cristallisable. Elle se dissout dans l'eau outes proportions. La potasse bouillante la dédouble en a ammoniaque. L'acide phosphorique anhydre en sépare les ts de l'eau et la convertit en acétonitrile ou cyanure de ge 482).



$$C^2H^5O.AzH^2 = C^2H^3Az + [illegible]$$

Acétamide. Acétonitrile.

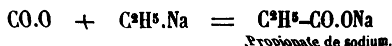
ACIDES DE LA SÉRIE $C^nH^{2n}O^2$.

Les acides formique et acétique dont nous venons de déci principaux composés, sont les premiers termes d'une série h gue très-riche. C'est la série des acides gras volatils. On les i ainsi parce qu'elle comprend un grand nombre de composé a d'abord retirés des corps gras naturels et qui sont les acid proprement dits. Parmi les congénères de l'acide acétique, le compliqués sont liquides à la température ordinaire, les aut solides. Le tableau suivant donne la nomenclature, la com et les principales propriétés de ces acides :

NOMS DES ACIDES.	FORMULES BRUTES.	FORMULES RATIONNELLES.		POINTS DE FUSION.
Acide formique.	CH^2O^2	H-CO.OH	+	1°
Acide acétique.	$C^2H^4O^2$	CH^3-CO.OH	+	17°
Acide propionique . . .	$C^3H^6O^2$	C^2H^5-CO.OH		»
Acide butyrique.. . . .	$C^4H^8O^2$	C^3H^7-CO.OH	—	20°
Acide valérique.. . . .	$C^5H^{10}O^2$	C^4H^9-CO.OH		»
Acide caproïque.. . . .	$C^6H^{12}O^2$	C^5H^{11}-CO.OH	+	5°
Acide œnanthylique. . .	$C^7H^{14}O^2$	C^6H^{13}-CO.OH		»
Acide caprylique.. . . .	$C^8H^{16}O^2$	C^7H^{15}-CO.OH	+	14°
Acide pélargonique. . .	$C^9H^{18}O^2$	C^8H^{17}-CO.OH	+	18° (?)
Acide caprique.	$C^{10}H^{20}O^2$	C^9H^{19}-CO.OH	+	27°,2
Acide laurique..	$C^{12}H^{24}O^2$	$C^{11}H^{23}$-CO.OH	+	43°,6
Acide myristique. . . .	$C^{14}H^{28}O^2$	$C^{13}H^{27}$-CO.OH	+	53°,8
Acide palmitique.. . . .	$C^{16}H^{32}O^2$	$C^{15}H^{31}$-CO.OH	+	62°
Acide margarique. . . .	$C^{17}H^{34}O^2$	$C^{16}H^{33}$-CO.OH	+	60°
Acide stéarique.	$C^{18}H^{36}O^2$	$C^{17}H^{35}$ CO.OH	+	69°,2
Acide arachique..	$C^{20}H^{40}O^2$	$C^{19}H^{39}$-CO.OH	+	75°
Acide bénique..	$C^{22}H^{44}O^2$	$C^{21}H^{43}$-CO.OH	+	96°
Acide cérotique.	$C^{27}H^{54}O^2$	$C^{26}H^{53}$-CO.OH	+	78°
Acide mélissique.. . . .	$C^{30}H^{60}O^2$	$C^{29}H^{59}$-CO.OH	+	88°

Acide propionique $C^3H^6O^2$. — Il prend naissance par l'a de la potasse sur le cyanure d'éthyle (page 497). C'est aussi un duit de fermentation. Ainsi, on l'a obtenu en abandonnant pen un an à la fermentation une solution de sucre mélangée avec craie et du fromage.

M. Wanklyn en a fait la synthèse en faisant passer un couran gaz carbonique sur du sodium-éthyle.



$$CO.O + C^2H^5.Na = C^2H^5\text{-}CO.ONa$$

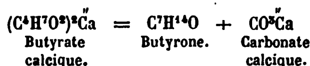
Propionate de sodium.

e butyrique $C^4H^8O^2$. — Cet acide a été découvert, par M. Che-
ans le beurre, où il existe, en combinaison avec la glycérine, de butyrine. MM. Pelouze et Gélis ont montré qu'il se forme idance lorsqu'on abandonne pendant quelques semaines à ur de l'été une solution de sucre ou de glucose, ou même pois d'amidon, après y avoir ajouté de la craie délayée dans du vieux fromage. Au bout de dix jours, le tout se prend nagma de lactate de calcium, lequel, plus tard, disparaît à r, en même temps qu'il se dégage des gaz. La masse étant ue fluide, la liqueur renferme en solution du butyrate de . On convertit ce sel en butyrate de sodium, qu'on décompose ide sulfurique : l'acide butyrique se sépare sous forme d'un oléagineux qu'on sépare et qu'on distille.

lè butyrique est un liquide incolore doué d'une odeur pi-
et désagréable qui rappelle celle du beurre rance. Il est peu dans l'eau.

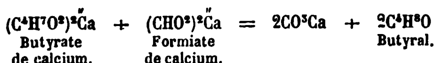
ure parfaitement les bases pour former des butyrates. Ces néralement solubles dans l'eau, présentent un aspect gras. Le e de calcium $(C^4H^7O^2)^2\overset{''}{Ca}$ est plus soluble à froid qu'à chaud, sorte qu'une solution saturée à froid de butyrate de calcium d en masse, lorsqu'on la porte à l'ébullition.

yrone. — Soumis à la distillation sèche, le butyrate de donne comme produit principal de la butyrone, un des ho-
es de l'acétone. (Chancel.)



utyrone est un liquide incolore plus léger que l'eau, doué odeur éthérée particulière, bouillant à 144°.

tyral. — Lorsqu'on distille un mélange de butyrate et de ate de calcium, on obtient, comme produit principal de la on du *butyral* ou *aldéhyde butyrique* C^4H^8O.



e réaction importante, découverte par Piria, permet de conver-
cide butyrique en son aldéhyde. Elle peut être appliquée à la ormation d'autres acides en aldéhydes.

Le butyral, qui a été découvert par M. Chancel, est un liq bouillant vers 70°. Il forme, comme l'aldéhyde, une combin cristallisable avec l'ammoniaque. Il s'unit aux bisulfites al comme font les aldéhydes et les acétones.

Acide isobutyrique. — On connaît un acide isomériq l'acide butyrique, et qu'on a désigné sous le nom d'acide is que (Morkownikoff) (p. 504).

Acide valérique $C^5H^{10}O^2$. — Cet acide a été découvert par vreul qui l'a retiré d'abord de l'huile de dauphin (acide phocé Il peut s'obtenir par distillation de la racine de valériane avec de là son nom. Il se forme aussi lorsqu'on oxyde l'alcool am par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulf



$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{C^5H^{12}O} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide valérique.}}{C^5H^{10}O^2}$$

Les acides *caproïque* et *caprique* ont été retirés du beurre M. Chevreul, dans le cours de ses mémorables recherches sur corps gras.

Acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$. — Il existe dans l'huile de p à l'état de combinaison avec la glycérine. On le prépare, sur grande échelle, en Angleterre, en distillant l'huile de palme a de la vapeur d'eau surchauffée. Cette opération a pour but et p effet de dédoubler cette huile en acides gras et en glycérine. L acides gras se solidifient par le refroidissement. Après les avoir barrassés, par expression, de l'acide oléique liquide qui les imp gne, on les obtient sous forme de gâteaux blancs et secs, qui s employés dans la fabrication des bougies.

Acide margarique $C^{17}H^{34}O^2$. — Cet acide existe dans pres tous les corps gras solides, d'après M. Chevreul. Pour le séparer l'acide stéarique, qui l'accompagne presque toujours, ce chimiste conseillé le procédé suivant : on saponifie l'huile d'olive par litharge et l'eau ; on laisse refroidir l'emplâtre ou savon de plo ainsi obtenu, et, après l'avoir séparé de l'eau qui tient en soluti la glycérine, on le pulvérise et on l'épuise par l'éther, qui diss l'oléate et laisse le margarate. Ces deux sels, étant décomposés par l'acide chlorhydrique, fournissent, l'un l'acide oléique (voy. plus bas), l'autre l'acide margarique.

L'acide margarique est solide et cristallise en paillettes fusibles à 60°, solubles dans l'alcool. M. Heintz admet que l'acide margarique

aa retiré de beaucoup de graisses est un mélange d'acide stéa-
.et d'acide palmitique.

ide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$. — Il a été retiré du suif par M. Che-
l. Il est solide. Il fond à 69°,2. Par le refroidissement l'acide
se prend en une masse blanche feuilletée. Il est insoluble
l'eau et se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La solution
ique le laisse déposer en petites paillettes nacrées qui ne sont
rasses au toucher.

cide stéarique entre dans la composition des bougies dites
ques.

stéarates alcalins sont solubles dans l'eau. Si l'on verse un
excès d'eau dans la solution d'un stéarate neutre, il se forme
écipité cristallin qui est, d'après M. Chevreul, un stéarate acide.
imiste a fondé sur cette propriété un procédé de préparation
cide stéarique.

stéarates de calcium, de baryum, de plomb sont insolubles
l'eau et peuvent être obtenus par double décomposition.

ides cérotique et mélissique. — Ces acides ont été retirés,
. Brodie, des cires (page 507).

ACIDE OLÉIQUE ET HOMOLOGUES.

cide oléique que nous venons de mentionner, et que M. Che-
a retiré de l'oléine, principe constituant d'un grand nombre
raisses et d'huiles, n'appartient pas à la série des acides gras
ils. Sa formule $C^{18}H^{34}O^2$ montre qu'il diffère de l'acide stéarique
leux atomes d'hydrogène en moins. Il appartient donc à la série
$^{n-2}O^2$.

ır, l'acide oléique est un liquide oléagineux qui se prend à + 4
ine masse cristalline. Sa solution alcoolique concentrée le laisse
oser à froid sous forme de petites aiguilles fusibles à + 14°.
s l'influence du peroxyde d'azote, l'acide oléique se convertit
ın acide solide cristallisable, modification isomérique de l'acide
que et que M. Boudet a nommé *acide élaïdique*.

cide acrylique. — Le premier terme de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ es
ide acrylique, $C^3H^4O^2$. On le nomme ainsi parce qu'il résulte de
ydation de l'*acroléine* ou *aldéhyde acrylique*, C^3H^4O, qui prend
ssance par la distillation sèche des corps gras neutres. De

ce corps est le produit de la destruction de la glycérine et combinaisons : il résulte de la déshydratation de la glycéri



$$C^3H^8O^3 = C^3H^4O + 2H^2O$$

Glycérine. Acroléine.

Traitée par l'oxyde d'argent, l'acroléine réduit ce sel, toutes les aldéhydes, et passe à l'état d'acide acrylique. C est liquide et bout au-dessus de 100°. L'hydrogène naissant vertit en acide propioniques.



$$C^3H^4O^2 + H^2 = C^3H^6O^2$$

Aldéhyde et acide crotoniques. — Ces deux corps s mologues avec l'aldéhyde et l'acide acryliques.



C^3H^4O aldéhyde acrylique.	$C^3H^4O^2$ acide acryliqu
C^4H^6O — crotonique.	$C^4H^6O^2$ — crotoniq

L'*aldéhyde crotonique* est un des nombreux produits de t mation de l'aldéhyde ordinaire. Lorsque ce corps est soumi tion de certains sels, il perd de l'eau et se convertit en u que M. Lieben a nommé *acraldéhyde* et qui n'est autre q déhyde crotonique. (Kekulé.)



$$2C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O$$

Ce corps est un liquide doué d'une odeur pénétrante saveur très-âcre. Il bout à 103°.

Soumis à l'action des réactifs oxydants, tels que l'oxyde d en présence de l'eau, l'aldéhyde crotonique se convertit *crotonique.*



$$C^4H^6O + O = C^4H^6O^2$$

On connaît deux modifications isomériques de cet acide d'elles est liquide ; l'autre est solide.

COMPOSÉS POLYATOMIQUES

Après avoir décrit les composés, relativement simples de composition, qui se groupent autour des alcools monoato nous allons étudier les combinaisons plus complexes qui ient les alcools polyatomiques ou qui s'y rattachent (pag

ers alcools sont des hydrates neutres, capables de former cides des combinaisons neutres analogues aux éthers com s plus connus se rattachent à des carbures d'hydrogène t en dérivent par la substitution de plusieurs groupe e à autant d'atomes d'hydrogène.

H⁶	C^3H^8	C^4H^{10}	[illegible]
d'éthyle.	Hydrure de propyle.	Hydrure de butyle	Hydrure d'hexyle
⁴(OH)²	$C^3H^5(OH)^3$	$C^4H^6(OH)^4$	[illegible]
te d'éthylène glycol).	Trihydrate de glycéryle (glycérine).	Érythrite	Mannite

alcools polyatomiques dérivent par oxydation des acides iques qui offrent avec les premiers les mêmes relation es qui unissent l'acide acétique à l'alcool.

it que les radicaux de ces alcools sont des carbures d'h non saturés, c'est-à-dire renfermant moins d'hydrogène carbures saturés, C^nH^{2n+2}. Parmi ces radicaux [illegible] exister à l'état de liberté qui renferment un nombre [illegible] s d'hydrogène. Nous plaçons ici une courte description de s-uns de ces carbures d'hydrogène.

ÉTHYLÈNE

[illegible]

z, connu autrefois sous le nom de gaz [illegible] carboné, prend naissance dans [illegible] avec d'autres carbures [illegible] ques riches en carbone [illegible] les résines se décomposent par la distillation [illegible] r l'action destructive de la chaleur.

paration. — On [illegible] l'alcool par un grand [illegible] irement une partie d'alcool [illegible] ltre. [illegible] on ajoute une quantité [illegible] une bouillie épaisse [illegible] un flacon laveur [illegible] le sur l'eau.

fin de l'opération [illegible] its secondaires des gaz carbonique [illegible] on laveur est destiné à les absorber

La formule suivante exprime la réaction qui donne naissance gaz éthylène.



$$C^2H^6O = C^2H^4 + H^2O$$

Alcool. Éthylène.

Composition et propriétés. — L'éthylène est un gaz in doué d'une légère odeur éthérée. Sa densité est égale à 0,978 rapport à l'air, à 14 par rapport à l'hydrogène.

Sa composition se déduit de l'expérience suivante :

Expérience. Dans un eudiomètre à mercure j'introduis 2 vol de gaz éthylène (2 centimètres cubes par exemple) et 6 vo d'oxygène. Après avoir fait passer l'étincelle, je constate qu 8 volumes de gaz se sont réduits à 4. Ces 4 volumes de gaz absorbés entièrement si je fais passer dans le tube de la po caustique. C'est du gaz carbonique.

4 volumes de gaz carbonique représentent C^2O^4 ;
2 volumes de gaz éthylène renferment donc C^2 ;
4 volumes de gaz carbonique renferment 4 volumes d'oxygène sur les ployés ; les deux autres volumes d'oxygène ont donc servi à former de avec 4 volumes d'hydrogène ;
2 volumes de gaz éthylène renferment donc 4 volumes d'hydrogène.

En conséquence, l'analyse eudiométrique indique pour le éthylène la composition suivante :

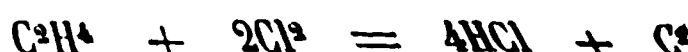


$$C^2H^4 = 2 \text{ vol.}$$

Ce gaz est inflammable et brûle, au contact de l'air, avec flamme très-éclairante. Mêlé avec 3 volumes d'oxygène, il duit, au contact d'une allumette enflammée, une violente nation.

Il est absorbé lentement par l'acide sulfurique concentré, formant de l'acide éthylsulfurique (page 500). Chauffé avec l'acide iodhydrique, il s'y combine en formant l'iodure d'ét (page 496).

Expérience. 1° Si l'on mêle rapidement, dans une éprouv 1 volume de gaz éthylène et 2 volumes de chlore, et qu'après retourné vivement le vase, on en approche une bougie allumée mélange prend feu, brûle avec une flamme rougeâtre qui se pro jusqu'au fond de l'éprouvette. Celle-ci se recouvre d'un dépôt de charbon.



$$C^2H^4 + 2Cl^2 = 4HCl + C^2$$

on fasse arriver dans une longue éprouvette volumes égaux
hylène et de gaz chlore et qu'on abandonne le mélange sur
ı eau, à la lumière diffuse, au bout de quelques instants
ıontera dans l'éprouvette et les deux gaz disparaîtront l'un
. En même temps des gouttes oléagineuses se montreront
arois de l'éprouvette et sur la surface du liquide.
ps ainsi formé est un liquide insoluble dans l'eau, résul-
a combinaison de volumes égaux d'éthylène et de chlore.
mmait autrefois *liqueur* ou *huile des Hollandais* (de là le
gaz oléfiant). On le nomme aujourd'hui *chlorure d'éthy-*
omposition est exprimée par la formule $C^2H^4Cl^2$. Il bout

s un grand ballon rempli de gaz oléfiant, je verse une petite
de brome. En le faisant couler en nappe le long des pa-
onstate une élévation de température et la décoloration
u liquide.
me s'est combiné au gaz oléfiant en formant le *bromure*
e, liquide incolore bouillant à 129°.
ient un *iodure d'éthylène* $C^2H^4I^2$ en introduisant de l'iode
grands flacons remplis de gaz éthylène, qu'on abandonne
quelques jours à l'action de la lumière diffuse. L'iode se
peu à peu en un corps blanc solide, qu'on purifie en le
ristalliser dans l'alcool ; c'est l'iodure d'éthylène.

és chlorés de l'éthylène et du chlorure d'éthylène.
rience. Qu'on chauffe doucement du chlorure d'éthylène
solution alcoolique de potasse : une vive réaction va se
er. Il se dégagera un gaz qu'on peut recueillir sur l'eau, et
ontact d'une bougie allumée, brûle avec une flamme bordée
Ce gaz est l'éthylène chloré. Il prend naissance en vertu de
ion suivante :

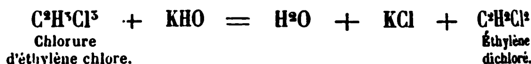


$$C^2H^4Cl^2 + KHO = H^2O + KCl + C^2H^3Cl$$

ıe l'éthylène lui-même, l'éthylène chloré possède la pro-
le s'unir directement à 2 atomes de chlore pour former
ure d'éthylène chloré, $C^2H^3Cl.Cl^2$, qu'on peut aussi ob-
rectement en faisant réagir le chlore sur le chlorure d'é-

lorure d'éthylène chloré se décompose, comme le chlorure

d'éthylène, sous l'influence de la potasse alcoolique. Il se forme d
l'eau, du chlorure de potassium et de l'éthylène dichloré.



$$C^2H^3Cl^3 + KHO = H^2O + KCl + C^2H^2Cl^2$$

Chlorure d'éthylène chloré. — Éthylène dichloré.

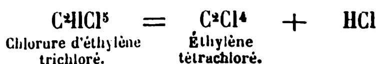
A son tour, l'éthylène dichloré peut fixer 2 atomes de chlore
former le chlorure d'éthylène dichloré.

Ces réactions ont permis la préparation de deux séries de co
chlorés, dérivant, l'une du chlorure d'éthylène, l'autre de l'éthyl

		DENSITÉS.	POINTS D'ÉBULLITI
$C^2H^4Cl^2$	chlorure d'éthylène.	1.256 à 12°	82°,5
$C^2H^3Cl^3$	chlorure d'éthylène monochloré.	1.422 à 17°	115°
$C^2H^2Cl^4$	chlorure d'éthylène dichloré.	1.576 à 19°	137°
C^2HCl^5	chlorure d'éthylène trichloré.	»	182°
C^2Cl^6	sesquichlorure de carbone.	»	»
C^2H^4	éthylène.	»	»
C^2H^3Cl	éthylène monochloré.	»	— 18° à — 1
$C^2H^2Cl^2$	éthylène dichloré.	1.250 à 15°	+ 35° à 40°
C^2HCl^3	éthylène trichloré.	»	»
C^2Cl^4	éthylène tétrachloré (protochlorure de carbone).	1.619 à 20°	116°,7

M. Regnault, qui a si bien étudié tous ces corps, a démontré
les termes de la première série sont isomériques avec les déri
chlorés du chlorure d'éthyle (page 496), à l'exception du der
terme, le sesquichlorure de carbone, qui est le même dans les d
séries.

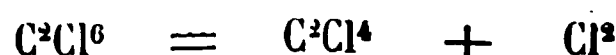
L'*éthylène tétrachloré* ou *protochlorure de carbone* a été décou
par Faraday en 1821. Il prend naissance par l'action de la pota
alcoolique sur le chlorure d'éthylène trichloré.



$$C^2HCl^5 = C^2Cl^4 + HCl$$

Chlorure d'éthylène trichloré. — Éthylène tétrachloré.

Il se forme aussi par l'action de la chaleur rouge sur le sesq
chlorure de carbone.



$$C^2Cl^6 = C^2Cl^4 + Cl^2$$

C'est un liquide très-fluide qui ne se congèle pas à — 18°. Il a
sorbe le chlore sous l'influence des rayons solaires, pour se conv
tir en sesquichlorure de carbone.

SÉRIE HOMOLOGUE C^nH^{2n}.

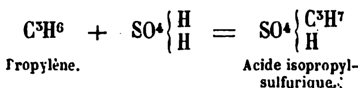
éthylène est le premier terme de cette riche série que nous s mentionnée page 457. Nous nous bornons à décrire ici très-mmairement quelques autres carbures d'hydrogène qui en font e.

opylène C^3H^6. — Pour préparer ce gaz à l'état de pureté, Berthelot et de Luca chauffent l'iodure d'allyle (page 507) avec ercure et de l'acide chlorhydrique concentré.



$$\text{I} + 4Hg + 2HCl = Hg^2Cl^2 + Hg^2I^2 + 2C^3H^6$$

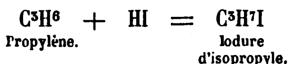
gaz propylène est un gaz incolore doué d'une odeur légère-t alliacée. Il est rapidement absorbé par l'acide sulfurique, avec ation d'acide propylsulfurique ou plutôt d'un isomère de cet e. (Berthelot.)



$$C^3H^6 + SO^4\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = SO^4\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right.$$

Propylène. — Acide isopropyl-sulfurique.

s'unit directement à l'acide iodhydrique pour former un iodure est isomérique avec l'iodure de propyle.

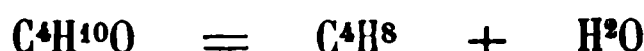


$$C^3H^6 + HI = C^3H^7I$$

Propylène. — Iodure d'isopropyle.

e propylène s'unit directement au chlore et au brome pour er un chlorure de propylène, $C^3H^6Cl^2$, et un bromure de pro-ène, $C^3H^6Br^2$. Ce dernier corps est un liquide incolore bouillant 45°.

utylène C^4H^8. — On peut obtenir ce corps en déshydratant lcool butylique par le chlorure de zinc.



$$C^4H^{10}O = C^4H^8 + H^2O$$

Il s'unit à l'acide iodhydrique pour former un iodhydrate de buty-e, C^4H^8,HI. M. de Luynes a obtenu un tel iodhydrate en rédui-t l'érythrite (page 459) par l'acide iodhydrique. En décomposant t iodhydrate par la potasse alcoolique, il en a dégagé un butylène zeux à la température ordinaire, et condensable à une basse mpérature, en un liquide bouillant à + 3°.

Le butylène s'unit directement au brome pour former un br
mure qui bout à 158°.

Il existe plusieurs modifications isomériques du butylène.

Amylène C^5H^{10}. — On prépare ce carbure d'hydrogène en ch
fant l'alcool amylique avec du chlorure de zinc et en dirigeant l
vapeurs qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. On re
le produit sur du chlorure de calcium, en recueillant ce qui p
avant 40°.



$$C^5H^{12}O = C^5H^{10} + H^2O$$

L'amylène est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une o
éthérée assez agréable. Il bout à 31°.

Il s'unit directement à l'acide iodhydrique pour former un
hydrate, $C^5H^{10}.HI$, isomérique avec l'iodure d'amyle. Traité
l'oxyde d'argent et l'eau, cet iodhydrate donne un hydrate d'a
lène, $C^5H^{10}.H(OH)$, isomérique avec l'alcool amylique (page 5

L'iodhydrate et l'hydrate d'amylène se distinguent de leurs
mères par la facilité avec laquelle ils régénèrent l'amylène, en
dant les éléments de HI ou de H^2O.

Expérience. Que l'on verse du brome par petites portions dans
l'amylène fortement refroidi. Chaque goutte qui y tombe fera en
dre un sifflement, indice de la chaleur dégagée par la combinai
des deux corps.

Le produit de cette réaction est le bromure d'amylène, C^5H^{10}
liquide incolore bouillant de 170° à 180°.

Polymères de l'amylène. Indépendamment de l'amylène, il
forme, par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, d'
tres carbures d'hydrogène, parmi lesquels nous signalerons
modifications polymériques connues sous les noms de diamylè
$C^{10}H^{20}$, de triamylène, $C^{15}H^{30}$, de tétramylène, $C^{20}H^{40}$. (Bala
Bauer.) Ces corps résultent de la combinaison de deux, de trois,
quatre molécules d'amylène.

Paraffine. — Parmi les carbures d'hydrogène les plus compl
qués appartenant à la série C^nH^{2n}, mentionnons, en terminant, l
paraffine, corps solide, cristallin, qu'on retire en grande abondance
des goudrons provenant de la distillation de la tourbe, du boghead
et du cannel-coal, variété de charbon de terre.

La paraffine se dissout dans l'alcool bouillant et dans l'éther, qui
la laissent déposer sous forme cristalline. Elle est très-stable.

CARBURES D'HYDROGÈNE DE LA SÉRIE C^nH^{2n-2}.

mi les carbures d'hydrogène les plus simples, nous devons onner un gaz qui a été découvert par E. Davy, et que M. Ber- est parvenu à préparer récemment par divers procédés. Ce reçu le nom d'acétylène. Il est le premier terme d'une série mprend, entre autres, les carbures d'hydrogène suivants :

Acétylène	C^2H^2	(E. Davy, Berthelot).
Allylène	C^3H^4	(Sawitsch).
Crotonylène	C^4H^6	(Caventou).
Valérylène	C^5H^8	(Reboul).

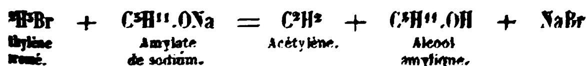
tylène. — Ce gaz est le produit de la combustion incomplète grand nombre de corps organiques riches en carbone.

érience. Je verse dans une éprouvette une petite quantité de chlorure de cuivre ammoniacal (p. 399), puis quelques gouttes r. La température étant de 20° environ, les vapeurs d'éther se mêler rapidement à l'air du flacon, et pourront être enflam- à l'orifice. En étalant le protochlorure de cuivre sur l'éprou- je constate la formation d'un dépôt brun, qui est de l'acéty- e de cuivre.

te réaction est caractéristique pour l'acétylène.

gaz prend naissance dans des conditions remarquables, par n directe du charbon et de l'hydrogène. Pour réaliser cette èse, M. Berthelot fait passer de l'hydrogène pur dans un vase lequel sont disposées les deux pointes de charbon entre les- es se produit l'arc voltaïque. Lorsque le courant passe et que harbons sont portés à une vive incandescence, l'hydrogène se ine directement avec le charbon pour former de l'acéty-

acétylène se forme aussi lorsqu'on chauffe l'éthylène bromé l'amylate de sodium (combinaison sodée de l'alcool amylique. itsch.)



$$C^2H^3Br + C^5H^{11}.ONa = C^2H^2 + C^5H^{11}.OH + NaBr$$

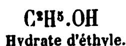
thylène bromé. — Amylate de sodium. — Acétylène. — Alcool amylique.

'acétylène est un gaz incolore doué d'une odeur particulière ésagréable. Il est assez soluble dans l'eau. Il brûle avec une me éclairante et fuligineuse.

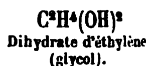
Il forme avec le brome deux composés, savoir : un dibromure $C^2H^2Br^2$ et un tétrabromure $C^2H^2Br^4$.

ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

M. Wurtz a nommé glycols les dihydrates des hydrogènes bonés C^nH^{2n}. Si l'alcool est l'hydrate d'éthyle, le glycol ordinaire le dihydrate d'éthylène.

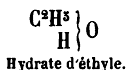


Hydrate d'éthyle.



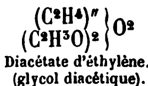
Dihydrate d'éthylène (glycol).

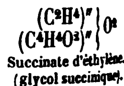
Si l'alcool forme un éther neutre en s'unissant à une seule lécule d'un acide monobasique, le glycol forme des éthers en se combinant avec 2 molécules d'un acide monobasique ou 1 molécule d'un acide bibasique. En d'autres termes, si les alc monoatomiques renferment 1 atome d'hydrogène capable d'ê remplacé par 1 atome d'un radical d'acide monobasique, les gly renferment 2 atomes d'hydrogène, ceux des restes (OH), capa d'être remplacés par 2 radicaux d'acides monobasiques ou 1 radical d'acide bibasique.


Hydrate d'éthyle.


Glycol.


Acétate d'éthyle.


Diacétate d'éthylène. (glycol diacétique).


Succinate d'éthylène. (glycol succinique).

En s'oxydant, les glycols forment des acides diatomiques.

Il existe des glycols isomériques ou *isoglycols*, qui correspond aux isoalcools que nous avons définis (page 503).

On connaît aujourd'hui six glycols appartenant à la sé $C^nH^{2n+2}O^2$, savoir :

	FORMULES.	DENSITÉ A 0°.	POINTS D'ÉBULLITION
Le glycol éthylénique ou glycol.	$C^2H^6O^2$	1,125	197°,5
Le glycol propylénique ou propylglycol. .	$C^3H^8O^2$	1,051	188-189°
Le glycol butylénique ou butylglycol. . .	$C^4H^{10}O^2$	1,048	183-184°
Le glycol amylénique ou amylglycol. . .	$C^5H^{12}O^2$	0,987	177°
Le glycol hexylénique ou hexylglycol. . .	$C^6H^{14}O^2$	0,9667	207°
Le glycol octylénique ou octylglycol (Ph. de Clermont).	$C^8H^{18}O^2$	»	»

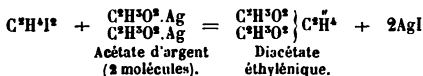
est à remarquer que tous les termes de cette série ne sont à proprement parler, homologues entre eux.
s derniers glycols possèdent une structure atomique diffé- e de celle du glycol éthylénique : ce sont des *isoglycols*. Le pro- lycol découvert par M. Wurtz est de ce nombre. Le propylglycol nal a été découvert récemment par M. Géromont, et obtenu à t de pureté par M. Reboul.
prendra une idée de ces isoméries en jetant les yeux sur les ules de la page 559.

GLYCOL.



$C^2H^6O^2$.

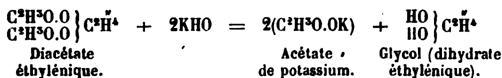
Wurtz a d'abord obtenu le glycol en faisant réagir l'iodure ou omure d'éthylène sur l'acétate d'argent.



$$C^2H^4I^2 + \begin{matrix} C^2H^3O^2.Ag \\ C^2H^3O^2.Ag \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}\right\} C^2\overset{''}{H^4} + 2AgI$$

Acétate d'argent (2 molécules). — Diacétate éthylénique.

saponifiant ensuite par la potasse le diacétate éthylénique obtenu :



$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O.O \\ C^2H^3O.O \end{matrix}\right\} C^2\overset{''}{H^4} + 2KHO = 2(C^2H^3O.OK) + \left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} C^2\overset{''}{H^4}$$

Diacétate éthylénique. — Acétate de potassium. — Glycol (dihydrate éthylénique).

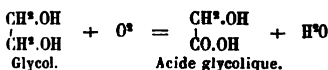
. Atkinson a montré qu'on peut remplacer avec avantage, dans réparation du glycol, l'acétate d'argent par l'acétate de potas- n en solution alcoolique. Il se forme, par la réaction du bro- re d'éthylène sur ce sel, du bromure de potassium, presque in- ble dans l'alcool, et de l'acétate éthylénique qu'on dédouble par otasse ou par la baryte.

ropriétés. — Le glycol est un liquide incolore, inodore, un épais, doué d'une saveur sucrée. Il se mêle à l'eau et à l'alcool toutes proportions. Il est à peine soluble dans l'éther. Il bout 97°,5 et distille sans altération.

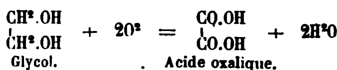
es analogies avec l'alcool, dont il diffère par 1 atome d'oxygène plus, sont établies par les expériences suivantes :

xpériences. 1° Qu'on humecte du noir de platine avec du glycol u'on plonge rapidement le tout dans une atmosphère d'oxygène, vive incandescence, due à une absorption énergique d'oxygène. e manifester immédiatement.

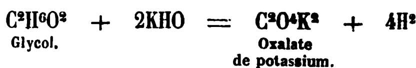
Avec du glycol étendu d'eau, l'oxydation est plus lente et don lieu à la formation d'acide glycolique.



2° Si l'on chauffe du glycol avec de l'acide azotique ordinair se dégage des torrents de vapeurs rouges et la liqueur laisse dé ser, par le refroidissement, des cristaux d'acide oxalique.

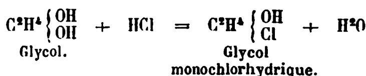


3° Lorsqu'on chauffe du glycol avec de l'hydrate de potas à 250°, il se dégage de l'hydrogène pur et il se forme de l'ox

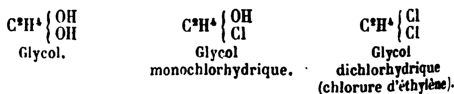


Ces expériences établissent entre le glycol et les acides glyco et oxalique des relations analogues à celles qui existent entre l'a et l'acide acétique (p. 489).

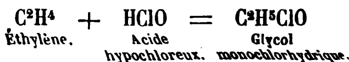
Lorsqu'on dirige dans du glycol un courant de gaz chlorh que, il se forme un composé neutre qui constitue le glycol m chlorhydrique.



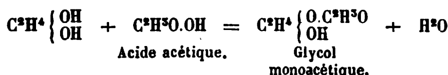
C'est un composé intermédiaire entre le glycol et le chl d'éthylène, qui est le glycol dichlorhydrique.



Le glycol monochlorhydrique ou chlorhydrine du glycol se fo aussi par l'union directe du gaz éthylène et de l'acide hypochlor (Carius.)

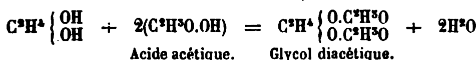


sqn'on chauffe du glycol avec de l'acide acétique, il se con-
en éthers acétiques.



$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + C^2H^3O.OH = C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\OH\end{matrix}\right. + H^2O$$

Acide acétique. Glycol monoacétique.



$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2(C^2H^3O.OH) = C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

Acide acétique. Glycol diacétique.

voit que, par l'action d'un seul et même acide monobasique glycol, il peut se former deux composés éthérés neutres, dans rconstances où les alcools monoatomiques ne donnent nais- qu'à un seul éther composé.

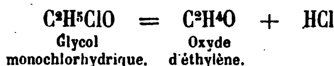
OXYDE D'ÉTHYLÈNE.



C^2H^4O

érience. J'ajoute un excès de potasse à du glycol monochlor- que, et je chauffe le tout légèrement dans un tube. Il se ma- une vive effervescence due au dégagement d'une vapeur que enflammer à l'orifice du tube.

e vapeur se condense à une basse température en un liquide re qui est l'oxyde d'éthylène.



$$C^2H^5ClO = C^2H^4O + HCl$$

Glycol monochlorhydrique. Oxyde d'éthylène.

ryde d'éthylène diffère du glycol par les éléments de l'eau en



$$C^2H^4O = C^2H^6O^2 - H^2O$$

endant on ne peut l'obtenir en déshydratant directement le : en distillant ce corps avec du chlorure de zinc, on obtient, autres produits, de l'aldéhyde C^2H^4O, qui est isomérique avec e d'éthylène. Celui-ci bout à 13°,5. Il se dissout en toutes pro- ns dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'amal- de sodium et de l'eau, il fixe directement de l'hydrogène, et ıvertit en alcool.



$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$$

Au contact de l'eau, il en fixe les éléments et régénère le



$$C^2H^4O + H^2O = C^2H^6O^2$$

Il est doué de propriétés basiques.

Expériences. 1° Je mêle sur la cuve à mercure légèremen fée volumes égaux de gaz chlorhydrique et d'oxyde d'éthy vapeur. Les deux gaz disparaissent en formant un liquide q glycol monochlorhydrique.



$$C^2H^4O + HCl = C^2H^5ClO$$

2° A une solution refroidie de chlorure de magnésium de l'oxyde d'éthylène liquide. Du jour au lendemain, la abandonnée à elle-même, laissera déposer un abondant d'hydrate de magnésium. La liqueur renferme du glycol mo hydrique.

L'oxyde d'éthylène précipite donc la magnésie à la mani base puissante et soluble. (A. Wurtz.)

GLYCÉRINE



$$C^3H^8O^3$$

La glycérine a été découverte par Scheele en 1799. Elle a diée par MM. Chevreul, Pelouze et surtout par M. Berthel mis en évidence son caractère d'alcool triatomique.

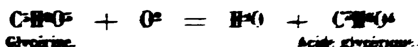
MM. Pelouze et Gélis ont réalisé les premiers la formati cielle d'un corps gras, en faisant passer un courant de gaz drique dans un mélange d'acide butyrique et de glycérine formé de la butyrine.

Préparation. — La glycérine s'obtient comme produ soire de la préparation de l'emplâtre simple (page 538). Cett ration terminée, on décante l'eau qui surnage le savon pl On y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour pré l'état de sulfure, quelques traces de plomb dissous, puis pore la liqueur filtrée au bain-marie. La glycérine reste so d'un liquide sirupeux incolore.

Elle s'obtient en grand, dans les arts, comme produit ac de la fabrication des bougies stéariques.

Propriétés. — La glycérine est un liquide incolore. Sa

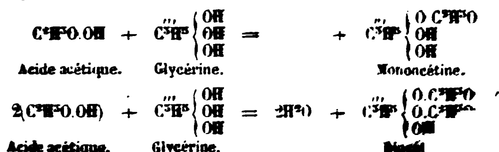
est sirupeuse, sa saveur sucrée. Sa densité à 15° est égale à
Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool.
st presque insoluble dans l'éther. Chauffée brusquement, elle
à la distillation de 275° à 280°. Elle distille aisément dans le vide.
glycérine pure est cristallisable. Elle se solidifie au-dessous
mais la glycérine solide ne fond que vers + 7 ou 8°. (Gladstone).
mise à l'action lente de l'acide azotique étendu, la glycérine se
rtit en un acide triatomique qui a reçu le nom d'acide glycéri-
Debus, Socoloff.)

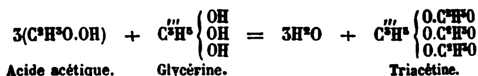


squ'on verse goutte à goutte de la glycérine dans un mélange
le sulfurique et d'acide azotique placé dans l'eau froide et
ajoute ensuite de l'eau au mélange, il se précipite des gouttes
neuses de *trinitroglycérine*, $C^3H^5(AzO^3)^3$. C'est une huile
tre, insoluble dans l'eau, qui détone avec une grande violence
: choc, par l'action de la chaleur ou même spontanément.
te propriété l'a fait employer comme matière explosible ; mais
alement on incorpore à la nitroglycérine des corps inertes,
que la silice très-divisée. De semblables mélanges portent le
de *dynamites*.
auffée avec l'iodure de phosphore, Ph^2I^4, la glycérine se con-
t en iodure d'allyle (page 5??). (Berthelot et de Luca.)

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE.

glycérine, $C^3H^5(OH)^3$, qui renferme 3 restes OH (oxhydryle),
former 3 sortes d'éthers, par la substitution de 1, de 2 ou de
icaux d'acides monobasiques à chacun des 3 atomes d'hydro-
de ces restes. Qu'on chauffe de l'acide acétique avec la glycé-
on pourra obtenir, suivant les proportions du mélange, trois
s acétiques de la glycérine, éthers que M. Berthelot a désignés
le nom d'*acétines*.

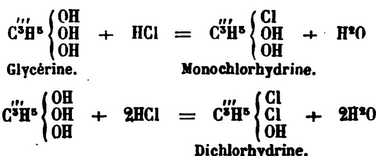




$$3(C^2H^3O.OH) + \overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = 3H^2O + \overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases}$$

Acide acétique. Glycérine. Triacétine.

Par l'action des hydracides sur la glycérine, il se forme, de r des combinaisons neutres qui sont analogues aux chlorures d dicaux (C^nH^{2n+1}) ainsi qu'au dichlorure d'éthylène et à la ch drine du glycol. Ces combinaisons prennent naissance par le la substitution de 1, de 2 ou de 3 atomes de chlore ou de à 1, 2 ou 3 groupes oxhydryle de la glycérine.



$$\overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + HCl = \overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}Cl\\OH\\OH\end{cases} + H^2O$$

Glycérine. Monochlorhydrine.

$$\overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 2HCl = \overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}Cl\\Cl\\OH\end{cases} + 2H^2O$$

Dichlorhydrine.

La *monochlorhydrine* est un liquide épais, incolore, solubl l'eau, dans l'alcool et sensiblement soluble dans l'éther. Ell à 227°.

La *dichlorhydrine* est un liquide oléagineux, neutre, d'une éthérée prononcée. Elle se dissout dans l'éther. Sa densité es à 1,137. Elle bout à 178°.

Lorsqu'on traite la dichlorhydrine par la potasse caustiq solution concentrée, on lui enlève les éléments de l'acide ch drique et on la convertit en un corps que M. Berthelot a n *épichlorhydrine.*



$$C^3H^5Cl^2(OH) - HCl = C^3H^5ClO$$

Dichlorhydrine. épichlorhydrine.

L'épichlorhydrine est un liquide mobile plus dense que d'une odeur éthérée agréable. Sa saveur d'abord sucrée est en brûlante et poivrée. Elle bout de 118 à 119°. Elle est solubl toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Elle se combine directement avec l'acide chlorhydrique pou générer la dichlorhydrine. Chauffée longtemps avec de l'eau, ell fixe une molécule pour former de la monochlorhydrine.

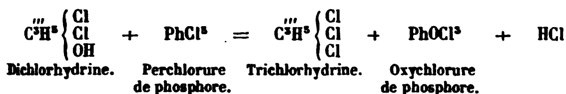


$$C^3H^5ClO + H^2O = C^3H^5Cl(OH)^2$$

Épichlorhydrine. Monochlorhydrine.

En soumettant la dichlorhydrine à l'action du perchlorure

sphore, on peut lui enlever le dernier reste OH et le remplacer du chlore. On obtient ainsi la trichlorhydrine.



$$\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\end{matrix}\right. + PhCl^5 = \overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. + PhOCl^3 + HCl$$

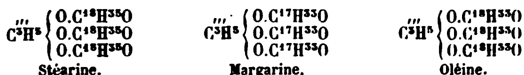
Dichlorhydrine. Perchlorure de phosphore. Trichlorhydrine. Oxychlorure de phosphore.

I. Berthelot a obtenu un très-grand nombre d'éthers de la glycé- e en chauffant directement ce corps avec des acides. L'action ter- iée (et elle est souvent fort lente), il sature l'excès d'acide avec l'hydrate de calcium et extrait le corps gras neutre, c'est-à-dire her de la glycérine, avec de l'éther.

CORPS GRAS NATURELS.

es corps gras qu'on rencontre dans la nature sont des mélanges glycérides, c'est-à-dire d'éthers de la glycérine. Il résulte, en t, des travaux mémorables de M. Chevreul, que, lorsqu'on sou- t ces corps gras à un traitement méthodique par les différents olvants, on parvient à en séparer divers principes immédiats, it les plus répandus ont été nommés *stéarine*, *margarine*, *ine*.

e sont les éthers tristéarique, trimargarique, trioléique de la cérine.



$$\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\end{matrix}\right. \quad \overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}O.C^{17}H^{33}O\\O.C^{17}H^{33}O\\O.C^{17}H^{33}O\end{matrix}\right. \quad \overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}O.C^{18}H^{33}O\\O.C^{18}H^{33}O\\O.C^{18}H^{33}O\end{matrix}\right.$$

Stéarine. Margarine. Oléine.

orsqu'on soumet un de ces corps gras à l'action des alcalis, de la ux, de l'oxyde de plomb, en présence de l'eau et à la température 'ébullition il se dédouble, en absorbant les éléments de l'eau : lycérine et l'acide sont mis en liberté et ce dernier, se combi- t avec la base, forme un savon (voir page 538). Ainsi la stéarine, nise à l'ébullition avec un lait de chaux, se convertit en stéa- de calcium et en glycérine, qui devient libre. L'oléine, chauffée : de l'eau et de la litharge, donne de l'oléate plombique et de la érine.

a plupart des corps gras naturels sont des mélanges en tions diverses de ces principes, auxquels on peut a· nitine.

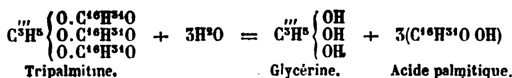
sives de soude plus concentrées et renfermant du sel marin : la saponification s'achève par la coction, et le savon insoluble dans la lessive concentrée, vient se rendre à la surface du bain. On soutire la lessive. Quand le savon est bien cuit, la pâte durcit par le refroidissement ; elle présente une couleur gris bleuâtre, due à un savon ferrugineux, mêlé de sulfure de fer. Le fer et le soufre proviennent des matériaux employés : la soude brute renferme une petite quantité de sulfure de fer. Lorsqu'on chauffe cette pâte avec $\frac{1}{2}$ environ de son poids d'eau ou d'une lessive très-faible de soude caustique elle fond, et si on laisse reposer le tout, on voit la masse se partager en deux parties : l'une inférieure et fortement colorée renferme le savon ferrugineux plus dense ; l'autre supérieure, constitue le savon blanc. Lorsque ce dernier est complétement éclairci, par le dépôt du savon ferrugineux, on le coule dans les *mises* où il se solidifie. On obtient ainsi le *savon blanc*. Veut-on au contraire obtenir du savon marbré : on agite la pâte pendant le refroidissement. La partie colorée, c'est-à-dire le savon ferrugineux se répand alors dans toute la masse pour former des veines bleuâtres.

Depuis quelques années, on prépare de grandes quantités de savon en combinant avec la soude l'acide oléique qu'on obtient comme produit accessoire dans la fabrication des bougies stéariques.

Les savons mous sont à base de potasse. Ils s'obtiennent au moyen des huiles de graines, telles que celles de chènevis, d'œillette, de lin, qu'on saponifie par des lessives de potasse caustique.

Saponification. — On voit que toutes ces opérations industrielles ont pour but le dédoublement de corps gras neutres en acides gras, soit libres, soit combinés à une base. Ce dédoublement a reçu le nom de saponification. Il s'effectue, soit par l'action seule de l'eau et de la chaleur, soit par l'action d'une base, soit enfin par l'action d'un acide puissant comme l'acide sulfurique (saponification sulfurique). Dans ce dernier cas, l'acide se porte sur la glycérine pour former de l'acide sulfoglycérique. Quel que soit le procédé employé pour opérer ce dédoublement, celui-ci exige toujours l'intervention de l'eau, dont les éléments se fixent sur le corps qui se dédouble, ainsi que l'a fort bien montré M. Chevreul. Ainsi, le dédoublement de la palmitine sous l'influence de

d'eau surchauffée peut servir de type à ce genre de réactions.



$$\overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}O.C^{16}H^{31}O\\O.C^{16}H^{31}O\\O.C^{16}H^{31}O\end{cases} + 3H^2O = \overset{'''}{C^3H^5}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3(C^{16}H^{31}O\,OH)$$

Tripalmitine. Glycérine. Acide palmitique.

ACIDES POLYATOMIQUES

ıcides se rattachent aux alcools polyatomiques, comme les à 2 atomes d'oxygène, que nous avons déjà étudiés, se rat- ; aux alcools monoatomiques.

ıcides polyatomiques appartiennent à diverses séries, parmi les nous mentionnerons d'une manière spéciale celles qui ınnent les acides glycolique et oxalique. Ces deux acides omme nous l'avons vu (p. 550), les produits d'oxydation du

s homologues se rattachent à des glycols supérieurs :

GLYCOLS.	ACIDES $C^nH^{2n}O^3$.	ACIDES $C^nH^{2n-2}O^4$.
$CH^2.OH$ — $CH^2.OH$ Glycol.	$CH^2.OH$ — $CO.OH$ Acide glycolique.	$CO.OH$ — $CO.OH$ Acide oxalique.
$CH^2.OH$ — CH^2 — $CH^2.OH$ ropylglycol normal ɜéromont, Reboul).	$CH^2.OH$ — CH^2 — $CO.OH$ Acide paralactique. (de la viande).	$CO.OH$ — CH^2 — $CO.OH$ Acide malonique.
CH^3 — $CH.OH$ — $CH^2.OH$ Isopropylglycol.	CH^3 — $CH.OH$ — $CO.OH$ Acide lactique de fermentation.	» »
$CH^2.OH$ — CH^2 — CH^2 — $CH^2.OH$ Butylglycol normal.	» »	$CO.OH$ — CH^2 — CH^2 — $CO.OH$ Acide succinique.

remière série est celle du glycol et des glycols supérieurs. ces derniers, les véritables homologues du glycol se ui en différeraient par nCH^2 et dont les formules

tion réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il dégage de l'oxyde de carbone :



$$C^2H^2O^3 = 2CO + H^2O.$$

Sous l'influence de l'hydrogène naissant il se convertit en acide glycolique



$$C^2H^2O^3 + H^2 = C^2H^4O^3.$$

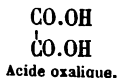
Glyoxal $C^2H^2O^2$. — Ce corps se forme en même temps que les produits que nous avons énumérés plus haut, par l'action de l'acide azotique faible sur l'alcool. On le trouve dans la solution alcoolique séparée du précipité de glyoxylate et de glycolate de calcium. On ajoute à cette solution une solution concentrée de bisulfite de sodium. Ce sel forme avec le glyoxal une combinaison cristalline qui se dépose. On la recueille, et après l'avoir purifiée par cristallisation dans l'eau, on ajoute à la solution aqueuse du chlorure de baryum. Il se forme par double décomposition un sulfite de glyoxal-baryum, lequel se dépose en croûtes cristallines. A la solution de ce sel dans l'eau bouillante on ajoute une quantité d'acide sulfurique étendu, exactement suffisante pour précipiter le baryum à l'état de sulfate. La liqueur filtrée renferme de l'acide sulfureux et du glyoxal. Il suffit de l'évaporer au bain-marie pour que ce dernier reste.

Le glyoxal se présente sous forme d'une masse solide, amorphe légèrement colorée, déliquescente, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse réduit énergiquement le nitrate d'argent ammoniacal. Il se combine aux bisulfites, à la manière des aldéhydes. De fait le glyoxal est l'aldéhyde de l'acide oxalique.



CHO
|
CHO

Glyoxal.



CO.OH
|
CO.OH

Acide oxalique.

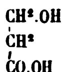
ACIDES LACTIQUE ET PARALACTIQUE.



$C^3H^6O^3$

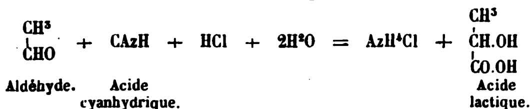
Formation et constitution. — L'acide lactique a été découvert par Scheele dans le lait aigri. Berzelius a signalé l'existence, dans divers liquides de l'économie animale, d'un acide qu'on a d'abord cru identique avec l'acide résultant de la fermentation acide

ait. Plus tard, on a rencontré un acide identique avec ce dernier ; divers sucs végétaux, et l'on a reconnu que cet acide est le luit d'une fermentation particulière de la glucose, la fermenta- lactique. On a constaté, en outre, que l'acide lactique de fer- tation n'est point identique avec celui qui existe dans les liquides 'économie et, en particulier, dans le liquide qui baigne les fibres sculaires. Ce dernier acide a reçu le nom d'acide *paralactique*. iature de son isomérie avec l'acide lactique n'est pas encore par- ement établi. Indépendamment de l'acide lactique, il existe un e qu'on nomme éthylénolactique, et qui résulterait de l'oxydation propylglycol normal : sa constitution est exprimée par la formule 559) :



$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

luant à son isomère, l'acide lactique de fermentation, il prend ssance par l'oxydation du propylglycol. (A. Wurtz.) Ce fait fixe constitution (p. 559). Celle-ci peut se déduire en outre d'un de de formation très-intéressant, qui a été observé par M. Wis- enus. Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'aldéhyde, cide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique, il se forme du chlo- e d'ammonium et de l'acide lactique.



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + HCl + 2H^2O = AzH^4Cl + \underset{\text{Acide lactique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}$$

L'isomérie des acides lactique et paralactique peut donc être erprétée à l'aide des formules suivantes, qui marquent une dif- ence dans le groupement des atomes :

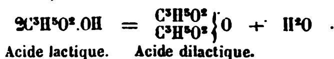


$$\underset{\text{Acide éthylénolactique.}}{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}} \qquad \underset{\text{Acide lactique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}$$

Préparation de l'acide lactique. — On abandonne à une npérature de 30 à 35° un mélange de 3 kilogrammes de glucose, soute dans 13 litres d'eau, de 4 kilogrammes de lait aigri, de grammes de vieux fromage et de 1^{kil},5 de craie pulvérisée. Au it de huit jours, le tout s'est pris en une masse de lactate

chaux. On purifie ce sel par cristallisation, et on le décompose exactement par l'acide sulfurique étendu. Après avoir séparé par le filtre le sulfate calcique, on sature la liqueur acide et bouillante par l'hydrocarbonate de zinc, on filtre et on laisse refroidir. Le lactate de zinc cristallise. La solution de ce sel étant décomposée par l'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfure de zinc et de l'acide lactique, qui reste en solution. On concentre cette solution au bain-marie.

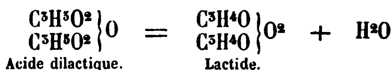
Propriétés. — L'acide lactique est un liquide sirupeux, incolore, doué d'une saveur acide franche. Lorsqu'on le chauffe, il commence à perdre de l'eau à 130° et se convertit peu à peu en une matière jaune amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps est l'acide dilactique $C^6H^{10}O^5$.



$$2C^3H^5O^2.OH = \left.\begin{matrix} C^3H^5O^2 \\ C^3H^5O^2 \end{matrix}\right\} O + H^2O$$

Acide lactique. Acide dilactique.

A 250° il se dégage une petite quantité de gaz oxyde de carbone et carbonique, et il distille un produit qui se prend souvent en masse par le refroidissement. C'est la *lactide* ou *anhydride dilactique*, qui dérive directement de l'acide dilactique.



$$\left.\begin{matrix} C^3H^5O^2 \\ C^3H^5O^2 \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^3H^4O \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O$$

Acide dilactique. Lactide.

On avait admis pour la lactide la formule plus simple $C^3H^4O^2$. M. L. Henry a démontré, par la densité de vapeur, que la formule double représente la véritable constitution de ce corps. M. Grimaux était déjà arrivé à cette conclusion par des considérations théoriques.

La lactide se présente sous forme de cristaux incolores. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et possède la propriété de fixer directement les éléments de l'eau, pour reconstituer l'acide lactique, et les éléments de l'ammoniaque pour former la lactamide (voir plus bas).

Acide paralactique. C'est l'acide lactique qu'on peut extraire de la viande. On l'a aussi nommé sarcolactique. Pour le préparer on peut se servir de l'extrait de viande du commerce. On dissout cet extrait dans 4 parties d'eau et l'on précipite la solution par 8 parties d'alcool à 90°.

On décante la solution alcoolique et l'on reprend le résidu insoluble dans l'alcool par deux parties d'eau tiède pour précipiter de

:au la solution par l'alcool. On réunit les liqueurs alcooliques et distille au bain-marie. Le résidu ayant été fortement acidulé acide sulfurique, on l'agite avec de l'éther, qui dissout l'acide actique mis en liberté. La solution éthérée abandonne cet acide convertit en sel de zinc, lequel est décomposé par l'hydrogène ré, comme il a été dit, page 561. L'acide paralactique est si-ux comme son isomère. Il exerce le pouvoir rotatoire vers la :. (Wislicenus.) Chauffé, il donne de la lactide, en se déshy-nt.

près M. Wislicenus, l'extrait de viande renfermerait un autre paralactique, isomérique avec le précédent et optiquement if.

ictates et paralactates. — L'acide lactique est un acide mo-sique. Les lactates neutres renferment $C^3H^5O^3R'$ ou $(C^3H^5O^3)^2\overset{''}{M}$. us caractéristique est le *lactate de zinc*, $(C^3H^5O^3)^2\overset{''}{Zn} + 3H^2O$, st peu soluble dans l'eau froide et qui se sépare de la solution lante en aiguilles ou en lamelles brillantes.

paralactate de zinc cristallise avec 2 molécules d'eau et est coup plus soluble que le lactate ordinaire.

lactate de calcium $(C^3H^5O^3)^2\overset{''}{Ca} + 5H^2O$, cristallise en mame-formés par de petites aiguilles groupées autour d'un centre nun. Ainsi que tous les lactates, il est très-soluble dans l'eau et l'alcool. Son isomère, le *paralactate de calcium*, se dépose de bouillante avec 4 molécules d'eau de cristallisation. D'après Vislicenus ce sel renfermerait $2(C^3H^5O^3)^2Ca + 9H^2O$.

:*lactate ferreux* $(C^3H^5O^3)^2\overset{''}{Fe}$, qu'on prépare par double décompo-n avec le lactate calcique et le sulfate ferreux, se présente sous ie de croûtes cristallines verdâtres, solubles dans l'eau. Il est loyé en médecine.

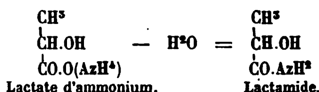
actamide $C^3H^7AzO^2$. — Lorsqu'on traite une solution alcooli-de lactide par l'ammoniaque et qu'on évapore la liqueur, on ent de beaux cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est ictamide.



$$\underset{\text{Lactide.}}{C^6H^8O^4} + 2AzH^3 = \underset{\text{Lactamide.}}{2C^3H^7AzO^2}$$

a potasse caustique dédouble la lactamide en acide lactique et en moniaque.

La lactamide représente du lactate d'ammonium moins de l'

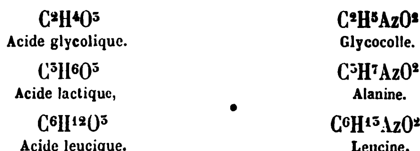


$$\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.O(AzH^4)\end{matrix} - H^2O = \begin{matrix}CH^3\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}$$

Lactate d'ammonium. Lactamide.

Aux acides glycolique et lactique que nous venons d'étud rattachent deux corps azotés importants, le glycocolle et l'al Ces derniers corps font partie d'une série qui comprend, en la leucine, matière azotée qui joue un rôle dans l'économie an

Lorsqu'on dirige dans la solution de glycocolle, d'alanine, cine un courant d'acide azoteux, il se dégage de l'azote et ce se convertissent en acides glycolique, lactique, leucique. On les séries suivantes :



$C^2H^4O^3$ Acide glycolique.	$C^2H^5AzO^2$ Glycocolle.
$C^3H^6O^3$ Acide lactique,	$C^3H^7AzO^2$ Alanine.
$C^6H^{12}O^3$ Acide leucique.	$C^6H^{13}AzO^2$ Leucine.

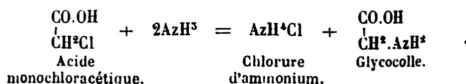
GLYCOCOLLE.



$C^2H^5AzO^2$

Ce corps se rattache à l'acide glycolique. Il a été découv Braconnot, qui l'a obtenu en faisant bouillir pendant longte gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, saturant le liquid du carbonate de baryum et évaporant la solution filtrée. I nom de *sucre de gélatine* ou *glycocolle*.

M. Cahours a obtenu ce corps en faisant réagir l'ammoniaq l'acide monochloracétique (p. 529) :

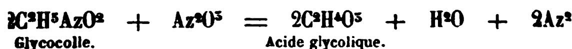


$$\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^2.AzH^2\end{matrix}$$

Acide monochloracétique. Chlorure d'ammonium. Glycocolle.

Le glycocolle est un corps solide qui cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 170°. Il possède une saveur sucrée. Il e

dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'é-
La solution possède une faible réaction acide. Le glycocolle peut
er, en effet, des combinaisons avec les bases. Lorsqu'on le fait
er pendant quelques heures entre 80° et 100° avec de l'oxyde
ent, il dissout cet oxyde pour former la combinaison $C^2H^4AgAzO^2$.
autre côté on connaît aussi des combinaisons de glycocolle
les acides. Il existe un azotate de glycocolle cristallisable.
squ'on dirige un courant d'acide azoteux dans une solution de
colle, celui-ci se convertit en acide glycolique, en même temps
se dégage de l'azote :



$$2C^2H^5AzO^2 + Az^2O^3 = 2C^2H^4O^3 + H^2O + 2Az^2$$

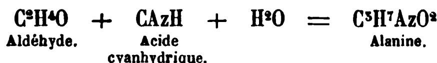
Glycocolle. Acide glycolique.

ALANINE.



$C^3H^7AzO^2$

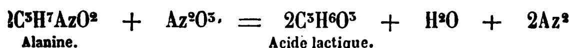
Strecker a fait la synthèse de l'alanine en dirigeant un cou-
le gaz chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde-ammonia-
t d'acide cyanhydrique.



$$C^2H^4O + CAzH + H^2O = C^3H^7AzO^2$$

Aldéhyde. Acide cyanhydrique. Alanine.

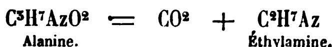
évapore le liquide brun qui résulte de cette réaction. L'ala-
cristallise en aiguilles dures, groupées en étoiles, solubles dans
très-peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La
on aqueuse est neutre. Lorsqu'on y dirige un courant de gaz
ux, il se dégage de l'azote et il se forme de l'acide lactique.



$$2C^3H^7AzO^2 + Az^2O^3 = 2C^3H^6O^3 + H^2O + 2Az^2$$

Alanine. Acide lactique.

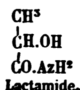
r la distillation sèche l'alanine se dédouble en gaz carbonique
hylamine. (Limpricht.)



$$C^3H^7AzO^2 = CO^2 + C^2H^7Az$$

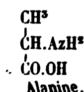
Alanine. Éthylamine.

alanine est isomérique avec la lactamide. Les formules suivantes
lent compte de cette isomérie.



CH^3
|
$CH.OH$
|
$CO.AzH^2$

Lactamide.



CH^3
|
$CH.AzH^2$
|
$CO.OH$

Alanine.

LEUCINE.



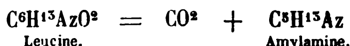
$C^6H^{13}AzO^2$

Ce corps a été découvert par Proust, en 1818, dans le vieu mage. Il paraît identique avec une substance retirée du gras davre et nommée par Fourcroy *aposépédine*. C'est un produil putréfaction des matières animales. Elle se forme aussi lor fait bouillir la corne, les tissus gélatineux, les matières al noïdes, avec de l'acide sulfurique étendu, ou qu'on les fond la potasse caustique. Dans ces réactions, il se forme en même de la tyrosine et quelquefois du glycocolle.

La leucine existe toute formée dans l'économie. On l'a ren dans le tissu du foie, de la rate, des poumons, du pancré glandes salivaires, etc. M. Limpricht l'a formée artificielle l'aide d'un procédé analogue à celui qui a servi à M. Streck la synthèse de l'alanine (p. 564).

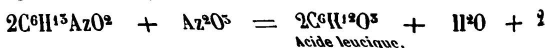
Préparation. — Le meilleur procédé de préparation de cine, consiste à faire bouillir pendant vingt-quatre heures 2 de rognures de corne avec un mélange de 5 parties d'acide rique et de 13 parties d'eau, en ayant soin de remplacer l fur et à mesure qu'elle s'évapore. On neutralise avec un chaux. On sépare le sulfate calcique par le filtre et l'on p par l'acide oxalique une petite quantité de chaux qui est en dissolution. La solution filtrée, abandonnée à elle-même, lai poser d'abord de la tyrosine. La leucine reste dans l'eau mè elle se dépose en cristaux. On la fait cristalliser finaleme l'alcool faible.

Propriétés. — La leucine cristallise en lamelles blanch se dissout dans 27 parties d'eau froide et plus abondamme l'eau bouillante. Elle est insoluble dans l'éther. Elle fond à une température plus élevée, elle se décompose en gaz carb et amylamine.



$$\underset{\text{Leucine.}}{C^6H^{13}AzO^2} = CO^2 + \underset{\text{Amylamine.}}{C^5H^{13}Az}$$

Lorsqu'on dirige dans une solution de leucine un courant azoteux, elle se convertit en un homologue de l'acide lactique, *leucique*. (Strecker).



$$2C^6H^{13}AzO^2 + Az^2O^3 = \underset{\text{Acide leucique.}}{2C^6H^{12}O^3} + H^2O + 2$$

ACIDE OXALIQUE.

[illegible]

[...]t naturel et modes de formation. — [illegible]
se rencontre dans un grand nombre [illegible]
[...]heele l'ont retiré du sel d'oseille [illegible]
[...]ssium.
[...] procédé de Scheele [illegible]
[...]er la solution du sel d'oseille par [illegible]
[...]poser le précipité d'oxalate [illegible]
[...]rand chimiste [illegible]
[...]té avec celui que Bergmann [illegible]
[...]ant le sucre par l'acide azotique.
[...]a rencontre l'acide oxalique dans [illegible]
[...]ent souvent déposer le [illegible]
[...]e dépose quelquefois dans [illegible]
[...]ssés d'aspérités [illegible]
[...]aux.
[...]acide oxalique [illegible]
[...]ères organiques par l'acide [illegible]
[...]e.
[...] cyanogène [illegible]
[...]act de l'eau [illegible]
[...]ous avons [illegible]
[...] oxalique [illegible]
[...]. Drechsel a [illegible]
[...]e. En faisant [illegible]
[...]é dans du [illegible]
[...]'oxalate de sodium.

[illegible]

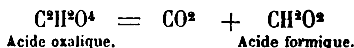
[...]réparation. — On obtient l'acide oxalique [illegible]
[...] procédés. L'un consiste à oxyder par l'acide azotique [illegible]
[...]es de qualité inférieure. L'opération donne lieu à un grand dé-
[...]ement de vapeurs nitreuses et de gaz carbonique. Elle se fait
[...]s des chaudières de plomb qui ne sont point attaquées, e[...]
[...]ce d'un grand excès de matière organique oxydable.

Un autre procédé consiste à faire réagir à une température (la potasse sur la sciure de bois.

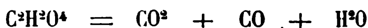
On reprend la masse par l'eau qui en extrait de l'oxalate (tassium. On traite cette solution par un lait de chaux : il se pr de l'oxalate de calcium, et la potasse est régénérée. Le pr d'oxalate de calcium est décomposé par l'acide sulfurique forme du sulfate calcique presque insoluble et l'acide oxal dissout dans l'eau. La solution, convenablement évaporée, l déposer en cristaux. Quant à la potasse qui reste en soluti(l'eau, elle est évaporée et sert à de nouvelles opérations.

Propriétés. — L'acide oxalique se dépose du sein de sa s aqueuse en gros prismes transparents, qui renferment 2 m d'eau de cristallisation. Exposés à l'air, ces cristaux s'efflet Ils perdent complétement leur eau à 100° ou dans le vide partie d'acide oxalique se dissout dans 15,5 parties d'eau à acide est aussi très-soluble dans l'alcool.

Il fond à 98° dans son eau de cristallisation. A 132° il co à dégager des gaz, et entre 155° et 160°, il se dédouble en carbonique, oxyde de carbone et acide formique.



$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = CO^2 + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$



$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O$$

En même temps, une portion de l'acide sec échappe à la position et se sublime.

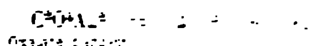
Chauffé avec de l'acide sulfurique, l'acide oxalique se déd eau, oxyde de carbone et gaz carbonique, selon l'équation i plus haut.

Certains chlorures sont réduits par l'ébullition avec une d'acide oxalique : il se forme de l'acide chlorhydrique et il s du gaz carbonique. Le chlorure d'or laisse déposer, dans ces stances, de l'or métallique ; le chlorure mercurique mené à l'état de chlorure mercureux.

L'acide oxalique est un poison violent. Lorsqu'il est ing dose de 8, 12 et 20 grammes, il produit des accidents toxiq peuvent être mortels. Il agit sur le cœur, dont il ralentit le vements, et sur les centres nerveux, dont il déprime rapi les fonctions.

Expérience. 1° Dans une solution de chlorure de calcium j

solution d'acide oxalique ou mieux d'oxalate d'ammoniaque ;
rme un précipité blanc d'oxalate de calcium.
précipité se forme même dans les liqueurs
Je chauffe dans un tube
gent. Ce sel se décompose
, en laissant une poudre
est de l'argent métallique.

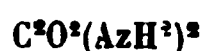


s réactions caractéristiques
xalates. — L'acide
gène peuvent être
ique ou par un
ates acides et
xalate acide de potassium
e. en grande
suc de diverses
moyen de l'
.
est peu soluble
xpérience.
erse une
cipité de
Dans
trée d'
stallin.
nbinaison
lle renferme
xalate de potassium neutre
el en
otassium
solution
xalate d'ammonium
t
ique par
aux
. L
xalate d' —

pare cet éther en distillant un mélange de 1 partie de sel d'osei 1 partie d'alcool et 2 parties d'acide sulfurique concentré. On ajo de l'eau au produit de la distillation, on sépare la couche olé neuse qui s'est déposée, et, après l'avoir lavée avec une solu d'un carbonate alcalin, on la distille en rejetant ce qui passe dessus de 180°.

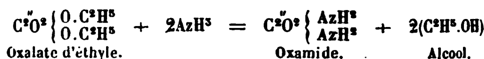
L'éther oxalique est un liquide incolore, plus dense que l' doué d'une odeur aromatique. Il bout à 186°.

OXAMIDE.

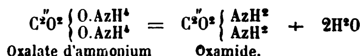


Expérience. Qu'on ajoute une solution d'ammoniaque à de l' oxalique, celui-ci se prendra immédiatement en une masse bl formée par une poudre cristalline.

Ce dernier corps est l'*oxamide*.



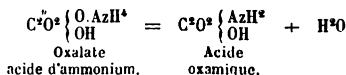
L'oxamide se forme aussi par la distillation sèche de l'o neutre d'ammonium.



Cette dernière réaction, étudiée en 1830 par M. Dumas, a (lieu à la découverte des amides.

L'oxamide est une poudre blanche cristalline, très-peu s dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool, un peu soluble l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement. Co toutes les amides, elle est décomposée par la potasse bouill qui en dégage de l'ammoniaque, en même temps qu'il se forn l'oxalate alcalin.

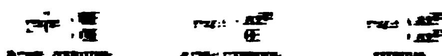
Acide oxamique. — Ce corps se forme lorsqu'on chauffe l late acide d'ammonium entre 220° et 238°. (Balard.)



C'est une poudre grenue, jaunâtre, que l'eau bouillante con

[illegible]

[illegible] formules [illegible]

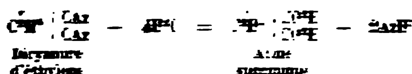


ACIDE SUCCINIQUE

[illegible]

[illegible] des [illegible] complexes [illegible] aussi [illegible] des acides [illegible] iodhydrique.

[illegible]. Maxwell Simpson [illegible] potasse le dicyanure d'éthylène

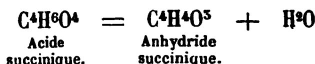


On voit que, dans cette réaction, l'azote des deux groupes cyanogène s'unit à H^3 et est remplacé par $CO^2H = H^4O^2 - H^3$. L'acide succinique renferme donc deux groupes CO^2H unis à de l'éthylène : [c']est donc bibasique (p. 560).

Préparation. — On prépare l'acide succinique soit en soumettant le succin, ou ambre jaune, à la distillation sèche et purifiant le produit solide de cette distillation, soit en exposant du malate de calcium, mêlé d'une petite partie de fromage blanc, pendant quelque temps, à une température de 30° ou 40°. Par suite d'une réduction, due à une sorte de fermentation, le malate se convertit alors [en] succinate. Le succinate de calcium, décomposé par l'acide sulfurique étendu, donne du sulfate de calcium qu'on sépare [illegible] et une solution d'acide succinique, qui cristallise [illegible] tration.

Propriétés. — L'acide *succinique forme de* [illegible] [inc]olores, inaltérables à *l'air, fusibles à* [illegible]

en ébullition et se dédouble en *anhydride succinique* et en ea



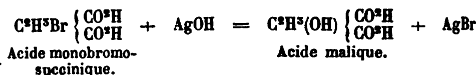
$$C^4H^6O^4 = C^4H^4O^3 + H^2O$$

Acide succinique. Anhydride succinique.

Assez soluble dans l'eau, il se dissout moins facilement dans l' cool et à peine dans l'éther.

En chauffant l'acide succinique humide, en vase clos, avec brome, M. Kekulé a obtenu les acides *monobromo-succiniqu dibromo-succinique*.

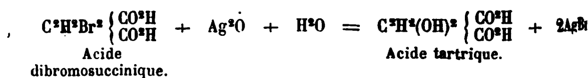
L'acide monobromo-succinique se convertit en acide mali lorsqu'on le traite par l'eau et l'oxyde d'argent.



$$C^2H^3Br \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. + AgOH = C^2H^3(OH) \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. + AgBr$$

Acide monobromo-succinique. Acide malique.

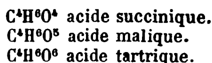
L'acide dibromo-succinique se convertit en acide tartrique l qu'on le traite par l'eau et l'oxyde d'argent.



$$C^2H^2Br^2 \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. + Ag^2O + H^2O = C^2H^2(OH)^2 \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. + 2AgBr$$

Acide dibromosuccinique. Acide tartrique.

Ces réactions, qui ont été découvertes par M. Kekulé, blissent des relations étroites entre les acides succinique, mali tartrique.



$C^4H^6O^4$ acide succinique.
$C^4H^6O^5$ acide malique.
$C^4H^6O^6$ acide tartrique.

L'acide malique est l'acide oxysuccinique, l'acide tartrique l'acide dioxysuccinique. Sous l'influence des agents réducteurs acides peuvent être convertis en acide succinique. Qu'on les ch l'un ou l'autre avec un grand excès d'acide iodhydrique, il se f de l'eau, il se dépose de l'iode et la liqueur renferme alors de l'a succinique. (Schmitt et Dessaignes.)

ACIDE MALIQUE.



$C^4H^6O^5$

Cet acide, qu'on rencontre dans une foule de végétaux, a retiré par Scheele du suc de pommes. On le prépare ordinairen avec les baies de sorbier, récoltées avant leur complète matu

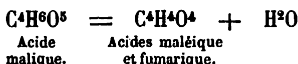
xprime fortement, on porte le suc à l'ébullition, on le filtre neutralise par un lait de chaux, à la température de l'ébul- se dépose du malate de calcium. On convertit ce sel en ıcide en le dissolvant dans l'eau bouillante acidulée d'acide . Le malate acide de calcium peut être purifié facilement tallisation. On le convertit en malate de plomb, par double osition, au moyen de l'acétate de plomb, et on décompose drogène sulfuré le sel de plomb délayé dans l'eau pure. On l'on évapore la solution d'acide malique. (Liebig.)

riétés. — L'acide malique se présente sous forme de petites ; groupées en mamelons. Exposés à l'air, ces cristaux tom- déliquescence.

lution aqueuse d'acide malique offre une saveur acide fran- rsqu'on la conserve pendant longtemps, elle se remplit de ıres. Elle dévie à gauche le plan de polarisation. Cependant, ıaît aussi un acide *malique inactif*, c'est-à-dire un acide qui int doué du pouvoir rotatoire. (Pasteur.)

lution d'acide malique ne trouble l'eau de chaux et l'eau de ıi à froid, ni à l'ébullition.

ιu'on le chauffe, l'acide malique commence à perdre de l'eau 0°, et se convertit entre 150° et 200° en deux acides isomé- 'un avec l'autre, et qu'on désigne sous les noms d'acides ıe et fumarique.



$$C^4H^6O^5 = C^4H^4O^4 + H^2O$$

Acide malique. — Acides maléique et fumarique.

l'influence de la potasse, l'acide malique se dédouble vers acide oxalique et en acide acétique.



$$C^4H^6O^5 + H^2O = C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 + H^2$$

Acide malique. — Acide oxalique. — Acide acétique.

ACIDE TARTRIQUE.



$C^4H^6O^6$

paration. — Cet acide important a été découvert par Schee- ; tartre qui se dépose dans les tonneaux où l'on conser ı le retire du tartre purifié qu'on nomme *crème de ta* ıstitue le tartrate *acide* de potassium. On dissout ce se

l'eau bouillante et l'on y ajoute de la craie, jusqu'à cessation de l'effervescence due au dégagement du gaz carbonique. Il se forme du tartrate de calcium insoluble et il reste en solution du tartrate de potassium neutre. On recueille le tartrate de calcium sur un filtre et on précipite la liqueur filtrée par le chlorure de calcium. On obtient ainsi une nouvelle portion de tartrate de calcium insoluble qu'on réunit, après lavage, à la première. On délaye ensuite ce sel dans l'eau et on le décompose exactement par l'acide sulfurique étendu. Il se forme du sulfate de calcium qu'on sépare par le filtre. La liqueur filtrée, convenablement évaporée et abandonnée dans un endroit chaud, laisse déposer l'acide tartrique en cristaux.

Propriétés. — L'acide tartrique cristallise en gros prismes dinorhombiques. Ces cristaux présentent souvent des facettes hémiédriques. Ils sont inaltérables à l'air. Ils se dissolvent dans environ la moitié de leur poids d'eau froide et plus abondamment encore dans l'eau bouillante. Ils se dissolvent aussi dans l'alcool, mais non dans l'éther.

La solution aqueuse de l'acide tartrique dévie *à droite* le plan de polarisation. Elle précipite en blanc l'eau de chaux et l'eau de baryte; mais un excès d'acide redissout les précipités.

Expérience. J'ajoute à une solution de sulfate de cuivre un excès d'acide tartrique, puis je sursature la liqueur par la potasse caustique. Il ne se précipite point d'oxyde de cuivre, mais la liqueur, qui demeure transparente, prend une belle teinte bleu foncé : c'est ce qu'on nomme la liqueur *cupro-potassique*.

De même, du chlorure ferrique additionné d'acide tartrique n'est pas précipité par un excès de potasse caustique.

Lorsqu'on fond l'acide tartrique avec de l'hydrate de potassium, il se dédouble en acide acétique et en acide oxalique.



$$C^4H^6O^6 = C^2H^4O^2 + C^2H^2O^4$$

Acide tartrique. Acide acétique. Acide oxalique.

Action de la chaleur sur l'acide tartrique. — 1° L'acide tartrique fond entre 170° et 180°. Lorsque l'action de la chaleur n'est pas prolongée, il se convertit en un acide isomérique, qu'on a nommé *métatartrique*.

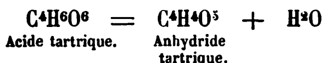
2° Lorsqu'on le maintient pendant quelque temps en fusion, il perd de l'eau et se convertit en *acide ditartrique*.



$$2C^4H^6O^6 = C^8H^{10}O^{11} + H^2O$$

Acide tartrique. Acide ditartrique.

orsqu'on chauffe brusquement à feu nu, pendant quatre ou iinutes, 15 à 20 grammes d'acide tartrique, il se boursoufle obtient une masse spongieuse, jaunâtre, déliquescente, qui ue ce qu'on nomme l'*acide tartrique anhydre*.



$$C^4H^6O^6 = C^4H^4O^5 + H^2O$$

Acide tartrique. Anhydride tartrique.

iffé pendant quelque temps à 150° dans une étuve à huile, dride tartrique devient insoluble dans l'eau.

orsqu'on soumet l'acide tartrique à la distillation, en le chauf-'aduellement dans une cornue jusqu'à 300°, il se convertit en cides pyrogénés, l'acide *pyruvique* et l'acide *pyrotartrique*.



$$C^4H^6O^6 = C^3H^4O^3 + CO^2 + H^2O$$

Acide tartrique. Acide pyruvique.



$$2C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3CO^2 + 2H^2O$$

Acide tartrique. Acide pyrotartrique.

voit que ces acides, engendrés par l'action de la chaleur sur de organique complexe, ne diffèrent de celui-ci que par les nts de l'eau et de l'acide carbonique. Telle est la *loi des acides nés* établie par Pelouze.

squ'on chauffe l'acide tartrique avec de l'eau, à 170° dans ibes scellés, il éprouve une modification remarquable : il se orme en acide paratartrique (page 580) et en un acide tartri-u'on nomme inactif, parce qu'il est sans action sur la lu-polarisée, et qu'il ne peut pas être dédoublé, comme l'acide artrique, en acide droit et en acide gauche. (Jungfleisch.)

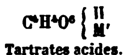
tion de l'acide azotique sur l'acide tartrique. — le azotique très-concentré convertit l'acide tartrique en acide *tartrique* $C^4H^4(AzO^2)^2O^6$. (Dessaignes.) Ce corps peut être obtenu istaux; mais il est peu stable. Sa solution aqueuse se décom-entre 40° et 50°, avec une vive effervescence de gaz carbonique ec formation d'acide oxalique. Lorsque la décomposition a lieu ssous de 36° il se forme un acide particulier, cristallisable, que ssaignes a nommé *tartronique*. La composition de cet acide présentée par la formule $C^3H^4O^5 = C^3H^2O^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

TARTRATES.

cide tartrique est bibasique : il renferme 2 atomes d'hydrogène

capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. On connaît des tartrates neutres et des tartrates acides.

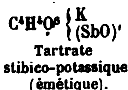

Acide tartrique,

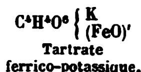

Tartrates acides.

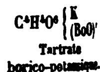

Tartrates neutres.

On nomme *émétiques* des tartrates neutres dans lesquels 1 atome de métal est remplacé par un groupe oxygéné monoatomique, tel que l'antimonyle (SbO)′, le ferryle (FeO)′, le boryle (BoO)′.


Tartrate monopotassique.


Tartrate stibico-potassique (émétique).


Tartrate ferrico-potassique.


Tartrate borico-potassique.

Tartrate acide de potassium ou crème de tartre $C^4H^4O^6 \begin{cases} K \\ H \end{cases}$ — On prépare ce sel avec le tartre brut des tonneaux, en soumettant celui-ci à plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il cristallise en prismes orthorhombiques, très-peu solubles dans l'eau.

Expérience. J'ajoute une solution concentrée d'acide tartrique à une solution saturée de chlorure de potassium : il se forme par l'agitation un précipité de tartrate monopotassique.

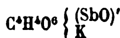
Tartrate neutre de potassium $C^4H^4O^6K^2$. — On prépare ce sel en neutralisant par le carbonate de potassium une solution bouillante de crème de tartre. La solution évaporée et refroidie laisse déposer des prismes clinorhombiques très-solubles dans l'eau.

Tartrate double de potassium et de sodium.



Ce sel, qui a joui d'une grande vogue en médecine, a été découvert, en 1672, par Seignette, pharmacien de la Rochelle. De là le nom de *sel de Seignette*. Pour le préparer, on neutralise une solution bouillante de crème de tartre par le carbonate de sodium, et l'on évapore. Par le refroidissement, le tartrate double se dépose en beaux et volumineux cristaux, qui sont des prismes orthorhombiques à huit pans.

TARTRATE DOUBLE D'ANTIMONYLE ET DE POTASSIUM OU ÉMÉTIQUE.

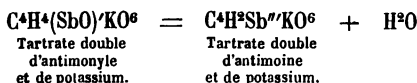


On prépare ce sel en faisant bouillir de la crème de tartre avec

au et de l'oxyde d'antimoine, qui se dissout abondamment la liqueur. Celle-ci laisse déposer, après filtration et refroidis-ıt, des cristaux qu'on purifie par une seconde cristallisation, nétique cristallise en octaèdres à base rhombe. Ces cristaux, ɜnferment 1 molécule d'eau de cristallisation, pour 2 molé-de sel, s'effleurissent à l'air sec.

r saveur est styptique et nauséabonde. Ils se dissolvent dans ıarties d'eau froide et dans environ deux fois leur poids d'eau ınte. Ils sont insolubles dans l'alcool.

ꞩqu'on chauffe l'émétique à 200°, il perd les éléments de l'eau onvertit en un tartrate double d'antimoine et de potassium, equel l'antimoine triatomique remplace 3 atomes d'hydrogène ide tartrique.



$$C^4H^4(SbO)'KO^6 = C^4H^2Sb'''KO^6 + H^2O$$

Tartrate double d'antimonyle et de potassium. — Tartrate double d'antimoine et de potassium.

ıffé au rouge dans un petit creuset couvert, l'émétique laisse iage de potassium et d'antimoine, disséminé dans un excès ırbon. Lorsqu'on expose cette masse à l'air humide, elle prend bitement et détone en lançant des étincelles.

ɪi les caractères de la solution d'émétique.

ıdrogène sulfuré y forme un précipité orangé de sulfure d'an-ıe.

lques gouttes d'acide chlorhydrique y font naître un préci-lanc d'oxychlorure d'antimoine qui disparaît dans un excès e.

potasse y forme un précipité blanc d'oxyde d'antimoine, qui sout dans un excès d'alcali.

ɜ lame d'étain plongée dans une solution d'émétique en pré-de l'antimoine sous forme d'un dépôt noir.

métique est un médicament très-employé. A haute dose, c'est oison redoutable.

rtrate ferrico-potassique. — Ce sel se prépare en dissol-l'hydrate ferrique dans la crème de tartre et évaporant la so-. Il se présente sous forme d'écailles brunes, amorphes, très-es dans l'eau. Il forme la base d'une préparation pharmaceu-très-usitée, connue sous le nom de *boules de Nancy*.

trate borico-potassique. — Il se forme lorsqu'on dissout

l'acide borique dans une solution bouillante de crème de tartre. C'est un sel amorphe très-soluble dans l'eau.

ACIDE PARATARTRIQUE.



$C^4H^6O^6 + H^2O$

Cet acide, qui est isomérique avec l'acide tartrique, existe dans certains tartres. Il a été découvert, en 1822, par M. Kestner et étudié par Berzelius et par M. Pasteur.

Il cristallise en prismes dissymétriques transparents, qui s'effleurissent à l'air, en perdant leur eau de cristallisation ; il se dissout dans 5,7 parties d'eau à 15°. La solution ne dévie point le plan de polarisation. M. Pasteur est parvenu à le dédoubler en deux autres acides, qui sont doués l'un et l'autre du pouvoir rotatoire, mais qui l'exercent en sens inverse. L'un, qui dévie le plan de polarisation à droite, est l'acide *tartrique droit*. C'est l'acide tartrique ordinaire. L'autre, qui dévie le plan de polarisation à gauche, est l'acide *tartrique gauche*. Ces deux acides, qui sont isomériques l'un avec l'autre, reproduisent l'acide paratartrique lorsqu'on les mélange en quantités équivalentes. Chose remarquable, ce mélange de leurs solutions donne lieu à un dégagement de chaleur. (Pasteur.)

La solution d'acide paratartrique précipite les solutions de sulfate, d'azotate et de chlorure de calcium, caractère que ne présente point l'acide tartrique.

Indépendamment des acides tartrique droit, tartrique gauche, paratartrique, il existe un quatrième isomère, qui est l'acide *tartrique inactif*. Celui-ci n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et ne peut être dédoublé en deux acides actifs. (Pasteur)

M. Jungfleisch a montré qu'on peut produire à volonté ces diverses modifications par l'action d'une température de 170° environ sur la solution d'acide tartrique ordinaire (page 577).

ACIDE CITRIQUE.



$C^6H^8O^7$

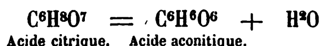
Cet acide, découvert par Scheele en 1784, est assez répandu dans le règne végétal. On le rencontre dans les citrons, les oranges, les limons, les groseilles, les framboises, les cerises, etc.

Pour le préparer, on emploie avec avantage le jus de citron. On

ndonne à lui-même jusqu'à ce qu'il commence à fermenter ; filtre ensuite et on le sature à chaud par la craie. Après avoir à l'eau bouillante le précipité de citrate calcique, on le décom- par un léger excès d'acide sulfurique étendu. La liqueur sé- ɘ du sulfate de calcium donne, après concentration, des cris- d'acide citrique.

t acide forme de gros cristaux dérivés d'un prisme rhomboïdal :. Il se dissout dans les 3/4 de son poids d'eau froide et dans oitié de son poids d'eau bouillante.

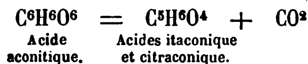
rsqu'on le chauffe, il fond. A 175°, il dégage de l'eau et se con- t en un acide pyrogéné qui est identique avec l'acide *aconiti-* qu'on peut extraire de l'aconit.



$$C^6H^8O^7 = C^6H^6O^6 + H^2O$$

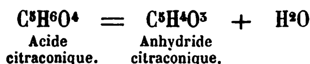
Acide citrique. Acide aconitique.

rsqu'on augmente la chaleur, il se dégage, indépendamment de ques produits accessoires, du gaz carbonique, et l'on voit appa- e dans le col de la cornue des stries huileuses qui se concrètent ne masse cristalline. Ce produit est un acide qu'on désigne sous om d'*itaconique*. Une portion du produit distillé demeure li- e, c'est l'anhydride d'un troisième acide pyrogéné, isomérique le précédent et qu'on désigne sous le nom de *citraconique*.



$$C^6H^6O^6 = C^5H^6O^4 + CO^2$$

Acide aconitique. Acides itaconique et citraconique.



$$C^5H^6O^4 = C^5H^4O^3 + H^2O$$

Acide citraconique. Anhydride citraconique.

a potasse fondante convertit l'acide citrique en acide oxalique n acide acétique.



$$C^6H^8O^7 + H^2O = C^2H^2O^4 + 2C^2H^4O^2$$

Acide citrique. Acide oxalique. Acide acétique.

a solution d'acide citrique présente une forte réaction acide et saveur acide franche. Elle ne précipite pas l'eau de chaux à l, mais la liqueur se trouble par l'ébullition.

acide citrique est un acide tribasique.

 emploie en médecine le citrate de magnésium qui est soluble. un purgatif dont la saveur est sucrée. On emploie aussi le ci- ferrique.

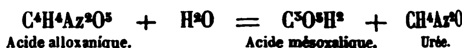
Par l'action des alcalis, de l'eau de baryte, par exemple, l'allox se convertit en *acide alloxanique* qui résulte de la fixation d' molécule d'eau sur l'alloxane.



$$C^4H^2Az^2O^4 + H^2O = C^4H^4Az^2O^5$$

Alloxane. Acide alloxanique.

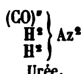
Les alloxanates se dédoublent par l'ébullition en mésoxalates en urée. Ainsi, lorsqu'on ajoute une solution d'acide alloxanique (même d'alloxane) à une solution bouillante d'acétate de plomb, il forme un précipité de mésoxalate de plomb $C^3O^5\overset{''}{Pb}$.



$$C^4H^4Az^2O^5 + H^2O = C^3O^5H^2 + CH^4Az^2O$$

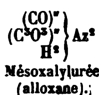
Acide alloxanique. Acide mésoxalique. Urée.

L'acide mésoxalique $C^3O^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ est un acide bibasique. D'ap M. Baeyer, son radical diatomique, le mésoxalyle existe dans l'a loxane elle-même, qui serait l'urée mésoxalique, c'est-à-dire l'urée dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radi diatomique $(C^3O^3)''$.



$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

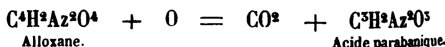
Urée.



$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^3O^3)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Mésoxalylurée (alloxane).

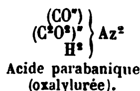
Acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$. — Ce corps se forme par l tion d'un excès d'acide azotique sur l'alloxane, qui perd dans c oxydation, les éléments du gaz carbonique.



$$C^4H^2Az^2O^4 + O = CO^2 + C^3H^2Az^2O^3$$

Alloxane. Acide parabanique.

L'acide parabanique forme des prismes minces, transparents, solubles dans l'eau. Par l'ébullition avec les acides il se dédoubl acide oxalique et en urée. M. Baeyer l'envisage comme l'oxalyl

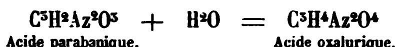


$$\left.\begin{matrix}(CO'')\\(C^2O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Acide parabanique (oxalylurée).

Lorsqu'on chauffe l'acide parabanique avec de l'ammoniaque me de l'*oxalurate* d'ammoniaque, qui se sépare en aiguilles

de parabanique se convertit, dans ces conditions, en acide oxa-ue, en absorbant les éléments de l'eau.



$$C^3H^2Az^2O^3 + H^2O = C^3H^4Az^2O^4$$

Acide parabanique. Acide oxalurique.

voit que l'acide oxalurique est à l'acide parabanique ce que le alloxanique est à l'alloxane.

loxantine $C^8H^4Az^4O^7$. — Ce corps est un produit de réduction alloxane. Lorsqu'on dirige un courant de gaz hydrogène sulfuré une solution froide d'alloxane, il se sépare du soufre et il se e bientôt un précipité cristallin d'alloxantine.

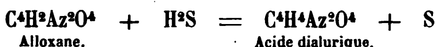


$$2C^4H^2Az^2O^4 + H^2S = C^8H^4Az^4O^7 + H^2O + S$$

Alloxane. Alloxantine.

lloxantine se forme aussi directement, en même temps que xane, par l'action de l'acide azotique faible sur l'acide urique. cristallise en petits prismes incolores renfermant 3 molécules de cristallisation. Elle est peu soluble dans l'eau froide. r l'action de l'acide azotique elle se convertit en alloxane. Les ts réducteurs la transforment en acide dialurique.

ide dialurique. — $C^4H^4Az^2O^4$. — Ce corps prend naissance l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré sur une solution de d'alloxane ou d'alloxantine.



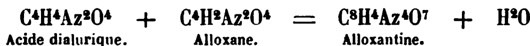
$$C^4H^2Az^2O^4 + H^2S = C^4H^4Az^2O^4 + S$$

Alloxane. Acide dialurique.

se forme aussi par l'action de l'amalgame de sodium sur ces ions.

cristallise en longues aiguilles assez solubles dans l'eau. Ces aux se colorent en rouge à l'air et se convertissent peu à peu lloxantine.

rsqu'on ajoute une solution d'alloxane à une solution d'acide irique, il se forme de l'alloxantine.



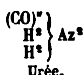
$$C^4H^4Az^2O^4 + C^4H^2Az^2O^4 = C^8H^4Az^4O^7 + H^2O$$

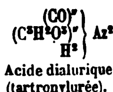
Acide dialurique. Alloxane. Alloxantine.

Baeyer envisage l'acide dialurique comme la tartronylurée, -à-dire comme de l'urée dans laquelle 2 atomes d'hydrogène remplacés par le radical bibasique de l'acide tartronique



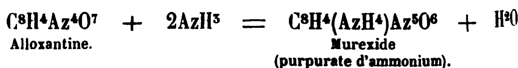
$O^3 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$:


Urée.


Acide dialurique (tartronylurée).

Acide purpurique et murexide. — Scheele avait déjà observé la murexide que Prout a étudiée et désignée sous le nom de *purpurate d'ammoniaque*. Ce corps est, en effet, le sel ammoniacal d'un acide azoté $C^8H^5Az^5O^6$, auquel il convient de conserver le nom d'acide purpurique. (Beilstein.)

La murexide prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'alloxantine sèche chauffée à 100°, ou encore lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque à une solution chaude d'alloxantine ou d'alloxane.



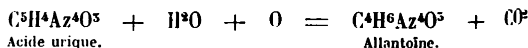
$$C^8H^4Az^4O^7 + 2AzH^3 = C^8H^4(AzH^4)Az^5O^6 + H^2O$$

Alloxantine. Murexide (purpurate d'ammonium).

La murexide cristallise en prismes quadrangulaires ou en tables, vertes par réflexion, rouges par transmission. Ces cristaux, qui renferment une molécule d'eau, présentent les reflets métalliques magnifiques que montrent les ailes des cantharides. Ils se dissolvent dans l'eau avec une riche couleur pourpre.

Allantoïne $C^4H^6Az^4O^3$. — Ce corps a été découvert en 1800, par Vauquelin et Buniva, dans les eaux de l'amnios de la vache. MM. Liebig et Wœhler l'ont obtenu en 1836 en oxydant l'acide urique par le bioxyde de plomb. M. Gorup-Besanez en a observé la formation dans la réaction de l'ozone sur l'acide urique.

Pour préparer l'allantoïne, on fait bouillir l'acide urique avec de l'eau et l'on ajoute du peroxyde de plomb, par petites portions, aussi longtemps que cet oxyde se transforme en une poudre blanche qui est du carbonate de plomb. La liqueur filtrée et débarrassée de plomb par l'hydrogène sulfuré, donne des cristaux d'allantoïne par l'évaporation.



$$C^5H^4Az^4O^3 + H^2O + O = C^4H^6Az^4O^3 + CO^2$$

Acide urique. Allantoïne.

L'allantoïne cristallise en prismes incolores et brillants. Elle se dissout dans 30 parties d'eau bouillante et dans 160 parties d'eau froide. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est insoluble dans

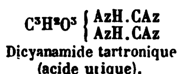
'. Elle forme des combinaisons cristallisables avec quelques s métalliques.

---

s ne poursuivrons pas plus loin l'étude des nombreuses méphoses de l'acide urique. Cette étude a jeté le plus grand jour constitution de cet acide. M. Baeyer l'envisage comme un de la diamide tartronique, c'est-à-dire de la diamide corıdant à l'acide tartronique (p. 577).


Acide tartronique.


Diamide tartronique.


Dicyanamide tartronique (acide urique).

ALCOOLS D'ATOMICITÉ SUPÉRIEURE

connaît avec certitude un alcool tétratomique. C'est l'éry-, dont M. de Luynes a reconnu la véritable nature (page 459). glucose, que M. Berthelot envisage comme un alcool hexato-, est peut-être un alcool pentatomique (page 592).

substance la mieux caractérisée comme alcool hexatomique 9) est la mannite, matière sucrée cristallisable, qu'on a re-le la manne. La glucose se rattache à la mannite, dont elle fère que par 2 atomes d'hydrogène. La constitution de la ite peut être exprimée par la formule suivante :



$$C^6H^{14}O^6 = \overset{VI}{C^6H^8}(OH)^6$$

'ésulte des expériences de M. Linnemann que diverses ma- sucrées, possédant la composition $C^6H^{12}O^6$, fixent directe- H^2, sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau et nvertissent en mannite. Ce dernier corps est caractérisé ıe alcool hexatomique par la propriété qu'il possède de former ombinaisons neutres avec 6 molécules d'un acide monoba-, tel que l'acide acétique. En d'autres termes, ce corps ren- 6 groupes oxhydryle ou encore 6 atomes d'hydrogène ca-s d'être remplacés par 6 radicaux d'acide monobasique.

ÉRYTHRITE.



$$C^4H^{10}O^4 = C^4H^6(OH)^4$$

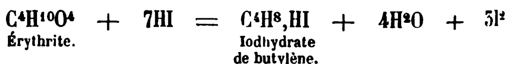
Ce beau corps a été découvert en 1849 par M. Stenhouse qui l'a signalé parmi les produits de dédoublement de l'acide érythrique ou érythrine, substance contenue dans certains lichens. En 1852 M. Lamy a retiré d'une algue, le *Protococcus vulgaris*, une substance qu'il a d'abord nommée phycite et dont il a reconnu l'identité avec l'érythrite.

Préparation. — Pour préparer l'érythrite, M. de Luynes retire d'abord l'érythrine d'un lichen, le *Roccella Montagnei*, et la décompose, encore humide, par la chaux éteinte, en vase clos à la température de 150°. Dans ces conditions l'érythrine se dédouble en acide carbonique qui reste uni à la chaux, en orcine et en érythrite qu'on sépare par cristallisation, l'orcine se déposant la première. On purifie l'érythrite en l'épuisant par l'éther, qui lui enlève un reste d'orcine.

Propriétés. — L'érythrite cristallise en prismes droits à base carrée. Ces cristaux sont durs, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu bouillant, insolubles dans l'éther. Ils fondent à 130°.

L'érythrite peut s'unir aux acides pour former des corps neutres analogues aux éthers. (Berthelot.)

Lorsqu'on la chauffe avec une solution concentrée d'acide iodhydrique elle se réduit en iodhydrate de butylène. (De Luynes.)



$$\underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + 7HI = \underset{\text{Iodhydrate de butylène.}}{C^4H^8,HI} + 4H^2O + 3I^2$$

MANNITE.

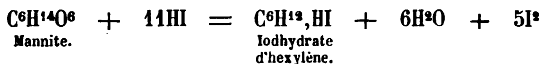


$$C^6H^{14}O^6$$

Ce corps, découvert par Prout en 1806, se rencontre dans un grand nombre de végétaux. Il constitue la partie la plus abondante de la manne, substance qui découle, par incision ou naturellement de plusieurs espèces de frênes. Pour le préparer, on dissout la manne dans l'eau distillée, dans laquelle on a battu préalablement un blanc d'œuf. On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on passe à travers une chausse de laine et on laisse refroidir. La li-

se prend en une masse de cristaux, qu'on purifie par une
lle dissolution dans l'eau, avec addition de charbon animal.
mannite forme de gros prismes orthorhombiques. Elle pos-
ne saveur légèrement sucrée. Elle est soluble dans l'eau et
'alcool.

squ'on la chauffe avec une solution concentrée d'acide
lrique, elle subit une réduction très-remarquable, en se
ormant en iodhhydrate d'hexylène.



$$C^6H^{14}O^6 + 11HI = C^6H^{12},HI + 6H^2O + 5I^2$$

Mannite. — Iodhydrate d'hexylène.

Berthelot a décrit une *mannite hexastéarique*, qui renferme
$^{18}H^{35}O^2)^6$.

s par l'action d'un grand nombre d'acides sur la mannite, on
it des combinaisons qui ne sont pas, à proprement parler,
hers de la mannite, mais bien ceux d'un anhydride de ce
auquel M. Berthelot a donné le nom de *mannitane*.



$$C^6H^{14}O^6 - H^2O = C^6H^{12}O^5$$

Mannite. — Mannitane.

mannitane est isomérique avec deux matières sucrées, savoir :
rcite ou *sucre de glands*, qui a été découvert par Braconnot
les glands, et la *pinite* que M. Berthelot a extraite de la résine
n de Californie.

sorbite $C^6H^{14}O^6$ que M. J. Boussingault a extraite récemment
s de sorbier fermenté est un isomère de la mannite.

MATIÈRES SUCRÉES ET AMYLACÉES

mi les substances les plus répandues dans le règne végétal, il
compter les différentes espèces de sucres, l'amidon, les gom-
la matière des jeunes cellules végétales ou cellulose.

composés renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxy-
dans des proportions telles, que l'oxygène suffit exactement
former de l'eau avec l'hydrogène. Leur composition est donc
née par la formule générale $C^m(H^2O)^n$. Si tout l'hydrogène et
'oxygène étaient retirés sous forme d'eau, il ne resterait que
arbon. De là, le nom d'*hydrates de charbon* qu'on a quelque-
onné à tous ces corps.

Ils renferment les uns 6, les autres 12 atomes de charbon et l'on peut les rapporter à 3 types différents, qui sont la glucose, la saccharose et l'amidon.

La glucose ou sucre de raisin renferme $C^6H^{12}O^6$.

La saccharose ou sucre de canne renferme $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Parmi les sucres importants qui se rangent dans ce type, nous citerons la lactose ou sucre de lait.

L'amidon ou matière amylacée, possède une composition exprimée par la formule $C^6H^{10}O^5$. Ses isomères les plus importants sont la dextrine, l'inuline, les gommes et la cellulose.

Tous ces corps exercent le pouvoir rotatoire, soit à droite, soit à gauche.

Ils peuvent former des combinaisons neutres avec plusieurs molécules d'acide, ce qui les caractérise comme alcools polyatomiques. (Berthelot.)

GLUCOSE.



$C^6H^{12}O^6$

Ce corps important, qui forme la partie solide et cristallisable du miel, existe dans un grand nombre de fruits desséchés, à la surface desquels il forme des efflorescences blanches bien connues.

On le rencontre aussi dans l'urine des diabétiques.

On peut le former artificiellement en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur l'amidon (Kirchhoff), ou sur la cellulose. (Braconnot.)

Préparation. — Dans les arts on prépare la glucose par le procédé suivant :

On introduit dans une grande cuve en bois 6000 litres d'eau et 42 kilogrammes d'acide sulfurique. On fait arriver dans ce liquide des jets de vapeur d'eau surchauffée et lorsqu'il est en pleine ébullition, on y fait couler peu à peu 2000 kilogrammes de fécule délayée dans 2000 litres d'eau tiède. Au bout de 30 à 40 minutes, la saccharification est complète. On sature alors l'acide sulfurique au moyen de la craie pulvérisée. On sépare le sulfate du calcium et, après avoir concentré le liquide dans des chaudières chauffées à la vapeur, jusqu'à ce qu'il marque 40 ou 41° Baumé, on l'abandonne à la cristallisation. Il se prend en une masse d'un blanc jaunâtre, opaque, qui est la glucose.

Propriétés. — Ce corps cristallise en petits mamelons blancs.

mérés en choux-fleurs. Les cristaux renferment 1 molécule de cristallisation ($C^6H^{12}O^6 + H^2O$). Ils sont inaltérables à l'air, ıdent au bain-marie et perdent leur eau à 100°.

glucose se dissout dans un peu plus de son poids d'eau à 17°. st 3 fois moins soluble que le sucre de canne et, pour une concentration, elle est trois fois moins sucrée. Elle est beaumoins soluble dans l'alcool que dans l'eau.

solution de glucose dévie à droite le plan de polarisation.

uffée à environ 170°, elle perd de l'eau et se convertit en une incolore, à peine sucrée, qui a été désignée sous le nom de *ane*.



$$C^6H^{12}O^6 = C^6H^{10}O^5 + H^2O$$

Glucose. Glucosane.

glucose peut former de véritables combinaisons avec les bases. nnaît un glucosate de calcium $C^6H^{10}CaO^6 + H^2O$. Il se précipite l'on ajoute de l'alcool à une solution d'hydrate de calcium la glucose. Ces combinaisons sont instables.

érience. J'ajoute de la potasse à une solution de glucose et je fe. La liqueur jaunit d'abord et prend rapidement une teinte foncée. On observe la même coloration lorsqu'on chauffe la on de glucose avec les hydrates de baryum ou de calcium.

près M. Peligot, il se forme dans ces circonstances deux acides a nommés *glucique* et *mélassique*. Le sucre ordinaire ne pré- pas cette réaction : de là un moyen de le distinguer de la se.

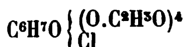
glucose exerce une action réductrice sur diverses solutions lliques.

périence. Je verse du sulfate de cuivre dans une solution de se concentrée, puis j'y ajoute de la potasse caustique. Il ne se e point de précipité; mais la liqueur se colore en bleu foncé. En auffant, je vois apparaître un précipité jaune d'hydrate cuivreux. tte réaction, découverte par Trommer, est très-sensible, et peut r à déceler et même à doser les plus petites quantités de glu- On emploie pour la recherche ou le dosage de ce corps des so- ns cupro-alcalines qu'on obtient en dissolvant du tartrate cui- le dans la potasse (liqueur de Barreswill), ou en ajoutant à une ion de sulfate de cuivre du sel de Seignette (p. 578) et de la e caustique (liqueur de Fehling).

Lorsqu'on ajoute à une solution de glucose de l'azotate de bis-
muth et un excès de potasse, et qu'on chauffe, il se forme un pré-
cipité noir de bismuth réduit.

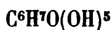
Une solution de glucose additionnée d'une solution de chlorure
de sodium, et soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des
cristaux, combinaison définie des deux corps.

La glucose peut former des combinaisons avec les acides comme
fait la mannite. Et ces combinaisons représentent de la glucose
dans laquelle un certain nombre d'atomes d'hydrogène sont re-
placés par des radicaux d'acides. M. Berthelot l'avait envisagée
comme un alcool hexatomique, renfermant 6 atomes d'oxhydryle.
M. Colley admet que la glucose est un alcool pentatomique. Il a dé-
récemment une combinaison qui résulte de l'action du chlorure
d'acétyle sur la glucose et qu'il nomme *acéto-chlorhydrose*. Ce corps
renferme :



$$C^6H^7O \left\{ \begin{array}{l} (O.C^2H^3O)^4 \\ Cl \end{array} \right.$$

quatre groupes acétyle y remplacent 4 atomes d'hydrogène de
4OH, tandis qu'un cinquième groupe oxhydryle (OH) serait re-
placé par du chlore. D'après cela la glucose serait un alcool pen-
tomique



$$C^6H^7O(OH)^5$$

SUCRE DE FRUITS INCRISTALLISABLE OU LÉVULOSE.



$$C^6H^{12}O^6$$

Un grand nombre de fruits renferment, indépendamment de
glucose qui vient effleurir à leur surface après la dessiccation,
autre sucre incapable de cristalliser et qui dévie fortement à gau-
le plan de polarisation. C'est la lévulose.

La lévulose existe dans le sucre interverti (voy. page 596). De
un grand nombre de fruits sucrés tels que les raisins, les ceri-
les figues, les groseilles à maquereau, etc., renferment du su-
interverti.

On peut extraire la lévulose du sucre interverti (mélange à
portions égales de glucose et de lévulose). Pour cela, M. Dub-
faut mélange intimement 10 grammes de sucre interverti, 6 gr-
mes de chaux éteinte et 100 grammes d'eau. La masse, d'a-
liquide, devient pâteuse par l'agitation : elle renferme du gluc-

:haux liquide et du lévulosate solide. On l'exprime fortement s une toile et l'on décompose par l'acide oxalique la combinai- de lévulose et de chaux. La lévulose reste en solution et forme ès l'évaporation un sirop incristallisable plus sucré que le sirop glucose.

a lévulose est directement fermentescible. Chauffée à 170°, elle ne la lévulosane en perdant les éléments de l'eau.



$$C^6H^{12}O^6 = C^6H^{10}O^5 + H^2O$$

Lévulosane.

---

n connaît d'autres matières sucrées qu'on peut rapprocher de la ;ose. Telles sont :

• La *sorbine* $C^6H^{12}O^6$, substance cristallisable en gros octaèdres mboïdaux transparents, que M. Pelouze a retirée des fruits du bier.

• L'*inosite* $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$, matière sucrée que M. Scherer a re- e en 1850 des muscles, et qu'on a rencontrée depuis dans les mons, les reins, la rate, le foie. (Cloëtta.) Chose curieuse, l'inosite identique avec une matière sucrée que M. Vohl avait retirée des icots verts et à laquelle il avait donné le nom de *phaséo- nnite*.

;'inosite se présente sous forme de grandes tables rhomboïdables de prismes incolores, transparents, doués d'une saveur sucrée. cristaux s'effleurissent dans un air sec. Ils sont solubles dans u, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. La solution ieuse est optiquement inactive. Elle ne se convertit pas en glu- e par l'action des acides étendus, ne réduit pas la liqueur cupro- assique et ne fermente pas sous l'influence de la levûre de re.

SUCRE ORDINAIRE OU SACCHAROSE.



$$C^{12}H^{22}O^{11}$$

Extraction. — Le sucre, qui est très-répandu dans le règne étal, s'extrait principalement de la canne à sucre et de la bet- ive. La canne fraîche renferme environ 18 pour 100 de son poids sucre. La betterave n'en renferme qu'environ 10 pour 100. igot.)

Certains fruits sucrés renferment du sucre de canne indépendamment du sucre interverti. Tels sont, d'après M. Buignet, les abricots, les pêches, les ananas, les citrons, les prunes, les framboises.

Nous devons nous borner ici à une indication sommaire des procédés qui servent à l'extraction du sucre de betteraves.

Après avoir lavé ces racines, on les réduit en pulpe, au moyen d'une râpe ou cylindre dévorateur, armé de dents et animé d'un mouvement de rotation très-rapide. On introduit ensuite la pulpe dans des sacs de laine qu'on soumet à une très-forte compression au moyen d'une presse hydraulique. Le jus de betteraves est immédiatement transvasé dans de grandes chaudières, à double fond, chauffées à la vapeur, puis additionné d'un lait de chaux.

Cette opération, qui porte le nom de *défécation*, a pour but non-seulement de séparer certains principes formant avec la chaux des combinaisons insolubles, mais aussi d'empêcher l'altération des jus sous l'influence de leur acidité. Comme le sucre lui-même dissout une grande quantité de chaux, il faut l'en débarrasser. On y arrive en y faisant passer un courant d'acide carbonique qui décompose le sucrate de chaux. Un autre procédé de déchaulage, préconisé récemment, repose sur l'emploi du phosphate ammonique. Il se forme du phosphate calcique insoluble et l'ammoniaque se dégage en raison de la température où s'accomplit l'opération. Ce procédé permet d'arriver à une neutralisation plus parfaite.

Après avoir chauffé le liquide vers 95°, on le filtre à travers une couche de noir animal en grains (charbon d'os grossièrement pulvérisé), puis on le concentre dans des chaudières d'évaporation chauffées à la vapeur. Quand le sirop marque 25°, on le filtre de nouveau sur du noir animal et on achève la concentration dans des chaudières chauffées à la vapeur et dans lesquelles on fait le vide pendant l'évaporation. La cuite du sirop s'opère ainsi à une température qui ne dépasse pas 75° à 80°. Ces conditions assurent la beauté du produit et un bon rendement, en empêchant autant que possible la transformation du sucre en sucre incristallisable.

Lorsque le sirop marque 42 ou 43°, on le fait écouler dans un rafraîchissoir, où on l'agite jusqu'à ce qu'il laisse déposer de petits cristaux. On les distribue ensuite dans les formes, qui sont des cônes de terre cuite percés à leur sommet d'un trou que l'on tient bouché. Ces cônes, renversés sur des pots, sont placés dans une

chauffée à 25°, où la cristallisation s'opère. Lorsque le sirop solidifié dans les formes, on débouche les trous de celles-ci, laisse écouler dans les pots l'eau mère épaisse et colorée qui itue la *mélasse*. Les pains égouttés et desséchés sont livrés au age. C'est le sucre *brut* ou *cassonade*.

ɔuis quelques années, on emploie pour l'égouttage et le blanent des sucres bruts, un appareil qui consiste en une cage cyque, à parois métalliques, à laquelle on imprime un mouvede rotation très-rapide autour de son axe. La circonférence ɛrcée de trous à travers lesquels s'échappe la mélasse qui est ée par le mouvement centrifuge. Cet appareil se nomme ou *toupie*.

ffinage des sucres bruts. — Après avoir passé les cassoau crible, on les dissout dans environ 30 pour 100 de leur d'eau. L'opération s'exécute dans une chaudière chauffée à la r. On jette dans la solution chaude 5 pour 100 de noir animal t après avoir brassé, on ajoute $\frac{1}{2}$ pour 100 de sang de bœuf. -ci, en se coagulant au milieu du liquide, enveloppe toutes les ules en suspension et les réunit sous forme d'écumes, qui se ent facilement. Lorsque le liquide s'est éclairci, on le soutire le filtre. On le fait passer ensuite sur du noir animal en grains, décolore entièrement. Pour le concentrer, on le chauffe dans haudière où l'on fait le vide et au sortir de laquelle on porte ɒp dans une grande bassine de cuivre à double fond. On l'agite uellement jusqu'à ce que la cristallisation commence, puis on le dans les formes, que l'on place dans des greniers chauffés La cristallisation étant achevée, on laisse écouler le sirop de liquide.

;outtage terminé, on verse à la surface du sucre, dans chaque ou pot, une bouillie d'argile blanche. L'eau de cette bouillie e lentement dans le pain de sirop, liquéfie le sucre interposé les cristaux et l'entraîne à la partie inférieure. Cédant son bouillie d'argile se contracte, finit par rester sous forme d'un sec, à la surface du sucre décoloré. On enlève alors l'argile coule dans le pain blanchi et poreux du sirop de sucre blanc emplit les vides, en se solidifiant dans l'étuve.

te opération, qui a pour but la décoloration des pains de sucre, le nom de *terrage*. On peut d'ailleurs remplacer la bouillie d'arar *du sirop de sucre* blanc, opération qu'on nomme clairçage

Le sucre solidifié dans les formes est une masse cristalline, compacte, blanche, à petits grains. On peut obtenir aussi le sucre en cristaux volumineux. Pour cela, on concentre le sirop à 37° Baumé et on l'expose ensuite pendant quelques jours à la chaleur d'une étuve à 30°, dans des bassines de cuivre à travers lesquelles sont tendus des fils. Le sucre s'y attache en cristaux volumineux connus sous le nom de *sucre candi*.

Propriétés du sucre. — Le sucre cristallise en gros prismes clinorhombiques portant des facettes hémiédriques. Ces cristaux sont durs, anhydres, inaltérables à l'air.

Le sucre se dissout dans un $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau froide. Cette solution est épaisse et connue sous le nom de *sirop simple*. Le sucre ne se dissout ni dans l'éther ni dans l'alcool absolu froid. L'alcool absolu bouillant en dissout un peu plus d'un centième; l'alcool ordinaire en prend davantage.

La solution aqueuse du sucre dévie le plan de polarisation à droite.

Le sucre fond à 160° en un liquide épais, transparent, qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe vitreuse (sucre d'orge).

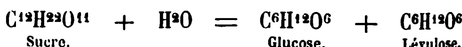
Lorsqu'on maintient longtemps le sucre à la température de 160° à 161°, il se dédouble en glucose et en lévulosane. (Gélis.)



$$\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^6H^{10}O^5}$$

De 190° à 220° le sucre perd de l'eau et se convertit en une matière brune, amorphe, amère, soluble dans l'eau, qu'on désigne sous le nom de *caramel*.

Sucre interverti. — Sous l'influence des acides étendus, le sucre se convertit, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, en un mélange, à proportions égales, de deux sucres isomériques, et exerçant le pouvoir rotatoire en sens inverse, savoir la glucose et la *lévulose*. On nomme ce mélange *sucre interverti*.



$$\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La même transformation s'opère par l'action de la matière soluble contenue dans la levûre de bière (Berthelot) et aussi, d'après M. Buignet, par l'action de ferments particuliers contenus dans la plupart des fruits sucrés.

sucre ne fermente qu'après avoir éprouvé, de la part du fer-
t, cette transformation en sucre interverti.
acide azotique convertit le sucre en *acide saccharique* $C^6H^{10}O^8$
t acide oxalique.
acide sulfurique concentré le charbonne.
: sucre résiste mieux à l'action des alcalis que la glucose. Il
ne avec eux et avec les bases en général des combinaisons dé-
s connues sous le nom de sucrates.
xpérience. Je triture avec de l'eau, un mélange de sucre et de
ux éteinte, et je jette le tout sur un filtre. La liqueur qui passe
transparente et fortement alcaline. Si je la porte à l'ébullition,
se prendra en une masse solide, qui va se fluidifier de nouveau
le refroidissement.
'est une solution de sucrate de calcium.
n peut faire une expérience analogue avec une solution concen-
: et bouillante d'hydrate de baryum.
l existe une combinaison de sucre avec le chlorure de sodium.
sont des cristaux déliquescents qui renferment $C^{12}H^{22}O^{11}$,NaCl.

SUCRE DE LAIT OU LACTOSE.


$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

.e sucre est dissous dans le lait des mammifères.
)n le retire du petit-lait qui reste après la fabrication du fro-
ge. On évapore ce liquide à cristallisation.
.e sucre de lait se présente dans le commerce sous forme de
rceaux cylindriques formés par une agglomération de cristaux
posés autour d'un bâtonnet servant d'axe. Ces cristaux sont in-
ores, durs et craquent sous la dent. Ce sont des prismes or-
'rhombiques, terminés par des pointements octaédriques. Ils
ıferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à
)° environ. Ils se dissolvent dans 6 parties d'eau froide et dans
›arties d'eau bouillante. La solution dévie le plan de polarisation
lroite.
Chauffé avec de l'acide azotique, le sucre de lait se convertit en
certain nombre d'acides, parmi lesquels on distingue un acide
ı soluble dans l'eau, qu'on nomme *mucique*. Cet acide renferme
$I^{10}O^8$: il est isomérique avec l'*acide saccharique* qui est un autre
›duit d'oxydation du sucre de lait, sous l'influence de l'acide azo-

tique. M. Liebig a signalé récemment l'acide tartrique parmi les produits de cette oxydation. On y a aussi rencontré une petite quantité d'acide paratartrique. Finalement il se forme de l'acide oxalique.

Soumis à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, le sucre de lait se convertit en une matière sucrée isomérique avec la glucose et qu'on a désignée sous le nom de *galactose*. La galactose est capable d'éprouver la fermentation alcoolique, sous l'influence de la levûre de bière.

Le sucre de lait réduit les solutions cupro-alcalines.

Lorsqu'on abandonne à l'air, à la température de l'été, une solution de lactose, en présence d'un sel alcalin, ou de carbonate de chaux, la lactose ne tarde pas à éprouver la fermentation lactique (p. 599).

FERMENTATIONS.

Expérience. Qu'on introduise de la levûre de bière dans une solution moyennement concentrée de glucose et qu'on expose le liquide à une température de 20 à 30°; bientôt on verra se dégager des bulles d'un gaz incombustible et troublant l'eau de chaux. C'est du gaz carbonique.

Ce dégagement de gaz ayant cessé, on pourra recueillir une petite quantité d'alcool, en soumettant le liquide à la distillation.

Dans cette expérience, la glucose disparaît : elle se dédouble en alcool et gaz carbonique. Ce dédoublement s'effectue par l'action de la levûre de bière. C'est une *fermentation*. La matière sucrée est la substance *fermentescible ;* la levûre est le *ferment.*

Le ferment est une matière organisée qui se développe et pullule pendant la fermentation aux dépens de la glucose. Celle-ci, attaquée directement par cet être qui veut vivre à ses dépens, est profondément ébranlée dans sa constitution et éprouve une décomposition complète, dont le gaz carbonique et l'alcool sont les principaux produits. Le rôle du ferment est donc actif. Cagniard-Latour et Schwann l'ont soupçonné. M. Pasteur l'a démontré.

Fermentation alcoolique. — Le dédoublement de la glucose sous l'influence de la levûre de bière constitue la fermentation alcoolique.

L'équation suivante exprime ce dédoublement.



$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} + 2CO^2$$

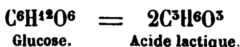
résulte des expériences de M. Pasteur, que 94 p. 100 seule-
it de la quantité de glucose décomposée éprouvent le dédou-
ient indiqué dans l'équation précédente. Les 6 pour 100 qui
ent sont employés : 1° à la
iation de petites quantités
ide succinique et de glycé-
; 2° à l'élaboration de nou-
x globules de levûre.


Fig. 125.

: levûre est formée par un
s de cellules ou de corpus-
s ovoïdes de $\frac{1}{100}$ de millimè-
de diamètre. Ces globules
en chapelet (*fig.* 125).
ur paroi est une membrane
ique. Leur contenu est li-
e ou granuleux. Ils renfer-
t de la cellulose, des ma-
s albuminoïdes et des sub-
ces minérales.
rsqu'on les introduit dans un milieu qui contient les matériaux
ssaires à leur développement, elles se multiplient. M. Pasteur a
cet égard des expériences décisives. Il a semé quelques glo-
de levûre de bière dans de l'eau sucrée à laquelle il a ajouté
etite quantité d'un sel ammoniacal et de phosphates. L'eau
e a fermenté. Le ferment s'est multiplié par bourgeonnement
nouvelles cellules ont absorbé l'ammoniaque et les phosphates.
ont emprunté au sucre les matières nécessaires pour former
llulose ; à l'ammoniaque, l'azote nécessaire à l'élaboration
iatières albuminoïdes. Toutefois, ces conditions artificielles
nt pas celles qui conviennent le mieux à leur développement.
lobules du ferment pullulent, avec une énergie extrême, dans
quides qui renferment, indépendamment de la levûre, à la
e la glucose et une petite quantité d'une matière albuminoïde
formée.

rmentation lactique. — Cette fermentation, dont nous
; indiqué les conditions page 563, s'accomplit sous l'influence
ferment particulier de nature végétale. Il est formé de petits
les ou d'articles très-courts isolés ou en amas, et beaucoup
petits que ceux de la levûre de bière. C'est la levûre lactiqu

de M. Pasteur. Elle ne manifeste son action sur la glucose ou tose qu'au sein d'un milieu neutre ou alcalin. De là la nécessi jouter du bicarbonate de sodium ou de la craie à la liqueur (ı La réaction consiste en un dédoublement de la molécule de g



$$C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3$$

Glucose. Acide lactique.

Fermentation butyrique. — Elle consiste dans la tr mation du lactate calcique en butyrate. Cette transformati complit avec dégagement d'hydrogène. D'après les recher M. Pasteur, l'agent de cette fermentation est un infusoire. malcules vivent et se développent dans des milieux privé gène libre. Telle est l'énergie de leurs fonctions respirato l'oxygène libre les tue, d'après M. Pasteur. Pour respirer besoin de décomposer les corps oxygénés et de s'appropı oxygène.

Nous avons déjà traité de *la fermentation acétique* (p. 52 tons que, sous l'influence d'un ferment particulier, la gl convertit en mannite et en matière gommeuse très-solu l'eau et qui donne à la liqueur fermentée une consistance vi C'est ce qu'on appelle la *fermentation visqueuse*.

Boissons fermentées. Pour compléter les indications sor que nous venons de donner sur les fermentations, nous présenter ici quelques notions sur les boissons fermentées, palement sur le vin et sur la bière.

Vin. — Tout le monde sait que le vin est le produit de la tation du jus ou moût de raisin. Ce moût renferme en solu sucre interverti, une petite quantité de matières gommeu l'albumine végétale, une trace de matières grasses, des n colorantes, des acides tartrique et malique libres, différe trates, principalement du tartrate acide de potassium ou cr tartre.

Le vin clarifié qui résulte de la fermentation de ce moû ferme, indépendamment de l'eau, divers produits dont les ur taient dans ce dernier et dont les autres sont le résultat de la formation qu'il a subie. Notons parmi les premiers, les sels mi et végétaux du moût (en proportion réduite, puisqu'une parti

dans la lie), la matière gommeuse, une petite quantité de
grasse et de matière albuminoïde, les matières colorantes,
s tartrique et malique libres, le tannin (qui provient de la
appe égrenée), des pellicules et des pepins. Parmi les sub-
qui résultent de la fermentation nous signalerons :
lcool qui en est le produit principal ;
gaz carbonique : tout le monde sait qu'il existe en abon-
ans le vin de Champagne ;
petites quantités d'aldéhyde et d'acide acétique qui sont les
d'oxydation de l'alcool. L'acide acétique en réagissant sur
contenu dans le vin forme de l'éther acétique ;
la glycérine et de l'acide succinique, en petite quantité
) ;
s traces d'éthers composés, qui contribuent au *bouquet* du
épendamment de l'éther acétique, on a signalé dans le vin
es d'un éther composé qu'on a nommé *œnanthique* et qui
tre l'éther pélargonique $C^9H^{17}O^2(C^2H^5)$. M. Berthelot admet
vin l'existence d'éthers acides (malique, tartrique) peu vo-

bleau suivant indique les quantités d'alcool pur, en volu-
ntenues dans 100 volumes de différents vins :

ins de Madère	20,48
— de Porto	20,22
— de Roussillon	16,67
— de l'Ermitage blanc	16,05
— de Malaga	1[illegible],87
— de Saint Georges	15,00
— de Sauterne blanc	15,0[illegible]
— de Chypre	15,00
— de Lunel	14,27
— de Graves	12,30
— de Frontignan	11,76
— de Champagne mousseux	11,60
— du Rhin	11,11
— de Bordeaux rouge le plus spiritueux	11,00
— — le moins spiritueux	7,5 à 8
— de Bourgogne rouge	7,66
— de Mâcon rouge	7,66
— de Chablis rouge	7,33

.— La bière est une boisson fermentée que l'on fabrique
d'orge germée, et que l'on aromatise ordinairement a
. L'orge renferme, comme toutes les autres céréale

quantité notable d'amidon. Pendant la germination, cet ami convertit partiellement en glucose par l'action d'une matière

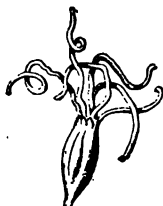


Fig. 126.

qui se forme dans les graines qui gern qu'on nomme *diastase*. Pour saccharifier il faut donc commencer par la faire germe cela on la mouille avec de l'eau et on donne pendant quelque temps à une te ture de 14 à 15°. Cette opération qu'on *maltage* a pour but de développer la dias cessaire à la saccharification de la matiè lacée. Lorsque le germe a acquis la long grain (*fig.* 126), on arrête la germina exposant le *malt* à l'action d'une tem de 50° environ. On réduit ensuite en poussière grossièr sec et on le place dans une grande cuve où on le brasse trois heures environ avec de l'eau chauffée à 50° ou 60°. cette opération, la diastase du malt convertit l'amidon en et en glucose qui se dissolvent en même temps que les aut cipes solubles du grain.

Le moût sucré ainsi obtenu est chauffé avec des fleurs de houblon qui lui cèdent une huile essentielle aromatique. houblonné, convenablement rafraîchi, est ensuite soumis à la tation dans une cuve profonde, où l'on introduit, en mêm une certaine quantité de levûre de bière provenant d'une précédente. Bientôt la fermentation alcoolique se déclare et plit avec une grande activité pendant quelques jours. Dès q terminée, on soutire la bière dans de petits tonneaux où la tation se ranime. Une mousse très-épaisse, occasionnée pa vûre de nouvelle formation, s'élève et sort par la bonde. D cesse de se produire, on peut livrer le liquide à la consor

La bière renferme beaucoup d'eau, du gaz carbonique l'alcool (2 à 5 pour 100) des quantités variables de matièr de dextrine, de matières azotées, de matières extractives, colorantes, d'huile essentielle et de divers sels.

MATIÈRE AMYLACÉE OU AMIDON.



$C^6H^{10}O^5$

La matière amylacée est une substance très-répandue

ıe végétal. Elle abonde surtout dans les semences des légumi-
ses et des céréales et dans la pomme de terre.

n désigne plus spécialement sous le nom d'*amidon* la matière
lacée qui est extraite des céréales ; on nomme *fécule* celle qu'on
'e des pommes de terre.

xtraction. — Pour extraire la fécule des pommes de terre, on
éduit en pulpe au moyen d'une râpe et on soumet la pulpe, dé-
e sur un tamis, à l'action d'un filet d'eau. L'eau entraîne les
ules très-ténus de la fécule, tandis que les cellules déchirées de
mme de terre restent sur le tamis. L'eau qui passe laisse dé-
r la fécule qui se rassemble au fond du vase et se tasse peu à
de manière à former un gâteau dont on sépare l'eau surna-
ıte par décantation.

ur extraire l'amidon du blé, on réduit la farine en pâte et on
it celle-ci sous un filet d'eau : les globules d'amidon sont en-
ıés et il reste une masse grise, molle, élastique. qui constitue la
ère azotée de la farine ou le *gluten*.

ı autre procédé, qui tend à être abandonné aujourd'hui, parce
est très-insalubre, consiste à faire subir au grain grossière-
t moulu une véritable putréfaction, qui a pour but de détruire
uten. L'amidon résiste à la décomposition.

ropriétés physiques. — L'amidon est une poudre blanche
ıée par des globules qui présentent une structure organique.
' grosseur et leur forme sont variables (*fig.* 127). Leur diamè-
st compris entre 2 et 185 millièmes de millimètre. Ceux de la
le sont plus gros que ceux de l'amidon du blé. Les granules de
ère amylacée sont formés par des couches concentriques, d'au-
plus denses qu'elles sont plus rapprochées de la circonférence.
facile de faire apparaître cette structure en faisant subir aux
ılles une désagrégation partielle à l'aide de l'eau chaude. Celle-
près avoir gonflé les globules, les crève et sépare les couches
grégées, comme le montre la figure 128.

opriétés chimiques. — L'amidon est insoluble dans l'eau,
ol et l'éther. Au contact de l'eau, chauffée à 60° ou 70°, il se
e considérablement sans se dissoudre. Il en résulte une masse
-transparente, gélatineuse, qui est connue sous le nom d'*em-*
Lorsqu'on fait bouillir l'amidon avec beaucoup d'eau et qu'on
le tout sur un filtre, il passe un liquide un peu trouble
ı'on nomme ordinairement la *solution d'amidon*. Elle ver

en suspension quelques flocons de matière amylacée, assez ténue pour passer au travers du filtre. Elle contient une petite quantité d'amidon soluble. (Voy. plus loin.)



Fig. 127.



Fig. 128.

Expérience. Dans une solution d'amidon, je verse quelques gouttes de teinture d'iode. La liqueur prend immédiatement une belle couleur bleue. Je chauffe à 90°. La couleur disparait pour reparaître par le refroidissement. J'ajoute à la liqueur quelques gouttes d'une solution neutre de chlorure de calcium; il s'en précipite des flocons bleu foncé qui constituent ce qu'on nomme l'*iodure d'amidon*. C'est de l'amidon teint par l'iode.

Métamorphoses de l'amidon. — Dextrine. — Longtemps chauffé à 100°, l'amidon se convertit en amidon soluble et colorable en bleu par l'iode. (Maschke.)

Entre 160° et 200°, il se convertit en un corps très-soluble dans l'eau et dont la solution n'est plus colorée par l'iode. Cette solution dévie fortement à droite le plan de polarisation. De là le nom de *dextrine* qu'on a donné à ce corps, qui est isomérique avec l'amidon $C^6H^{10}O^5$. Très-concentrée, la solution de dextrine présente l'apparence d'une solution de gomme. On s'en sert pour gommer les étiquettes et pour préparer des bandages inamovibles.

De l'alcool ajouté à la solution de dextrine en précipite cette substance sous forme de flocons. Le sous-àcétate de plomb ne précipite pas la dextrine, propriété qui permet de distinguer ce corps de la gomme arabique.

Lorsqu'on fait bouillir l'amidon avec de l'eau renfermant quelques centièmes d'acide sulfurique, il se convertit d'abord en dextrine, puis en glucose.

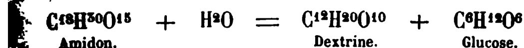
ıdmet généralement que la dextrine, isomérique avec l'a-, se forme par une simple transposition moléculaire et que la ·e prend naissance ensuite par la fixation de 1 molécule d'eau.



$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6$$

Amidon. Glucose.

·près M. Musculus, il n'en serait pas ainsi. C'est l'amidon solu- ui serait le résultat de la transformation métamérique de l'a- ·n, et donnerait ensuite naissance à la dextrine et à la glucose véritable dédoublement.



$$C^{18}H^{30}O^{15} + H^2O = C^{12}H^{20}O^{10} + C^6H^{12}O^6$$

Amidon. Dextrine. Glucose.

r l'action prolongée de l'acide, la dextrine elle-même se con- t en glucose.

transformation de l'amidon en dextrine et en glucose s'ac- lit facilement sous l'influence d'un ferment particulier qui se oppe dans les graines pendant la germination, et à laquelle on mé le nom de *diastase*.

squ'on triture l'amidon avec une fois et demie son poids d'a- sulfurique concentré, en évitant l'élévation de la température, 'après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant une -heure, on y ajoute de l'alcool, il s'en précipite une matière le dans l'eau et dont la solution prend, par l'action de l'iode, iche teinte bleue. C'est l'*amidon soluble*. (Béchamp.)

midon se dissout en abondance dans l'acide azotique mono- ité. L'eau précipite de cette solution une matière blanche qui, lavage et dessiccation, constitue la *xyloïdine*. Cette matière midon mononitré : elle résulte de la substitution d'un groupe à 1 atome d'hydrogène de l'amidon.



$$C^6H^{10}O^5 + AzO^3H = H^2O + C^6H^9(AzO^2)O^5$$

Amidon. Xyloïdine.

xyloïdine brûle avec déflagration lorsqu'on la chauffe à 180°.

INULINE.



$$C^6H^{10}O^5$$

orps est très-répandu dans le règne végétal. On le rencontre es racines d'aunée (*Inula Helenium*) de chicorée, de pyrèthre,

[illegible] les tubercules de dahlia, les topin[illegible] [illegible] tubercules de dahlia en les réduisant [illegible] filet d'eau au-dessus d'un tami[illegible] [illegible] laisse déposer l'inuline. Celle-ci [illegible] analogues à celles de l'amidon. Ell[illegible] [illegible] laquelle elle est très-peu sol[illegible] [illegible] bouillante. La solution aqueuse [illegible] Elle n'est point colorée en [illegible] une teinte brune fugitive.

[illegible] avec l'eau ou par l'action des [illegible] en lévulose.

[illegible]

[illegible] et avec l'amidon [illegible] Bernard l'a découvert dan[illegible] [illegible] On peut obtenir du glycogène [illegible] d'acide acétique crist[illegible] [illegible]

[illegible]

[illegible]

mme arabique. — La gomme récoltée en Arabie est iden- avec la gomme du Sénégal. Elle découle naturellement de nts acacias. Elle se dissout abondamment dans l'eau froide précipitée de sa solution par l'alcool. M. Fremy admet qu'elle sentiellement formée par les sels de calcium et de potassium acide qu'il a désigné sous le nom d'*acide gummique*.

hé à 100°, ce corps possède la composition représentée par la le $C^{12}H^{22}O^{11}$. Il est très-soluble dans l'eau ; sa solution dévie n de polarisation à gauche.

auffé de 120° à 150°, il devient insoluble dans l'eau et se con- t en acide *métagummique*. D'après M. Fremy, la gomme des iers et des pruniers (gomme du pays) est formée par un mé- de gummates solubles dans l'eau froide et de métagummates ubles. Les métagummates sont insolubles dans l'eau, mais u'on les fait bouillir avec ce liquide, ils se convertissent de eau en gummates solubles.

sous-acétate de plomb forme un précipité blanc abondant une solution de gomme arabique.

rsqu'on fait bouillir une solution de gomme avec de l'acide rique étendu, il se forme une matière sucrée.

omme adragante. — Cette gomme découle d'astragales du nt et de la Perse. La gomme de *Bassora* paraît provenir d'une ce de cactus. L'une et l'autre renferment une matière mucila- euse insoluble dans l'eau qui la gonfle, de manière à la trans- ner en une gelée transparente. C'est la *bassorine*. Avec l'acide tique, cette matière donne beaucoup d'acide mucique. Lorsqu'on ait bouillir avec l'acide sulfurique étendu, on la convertit aisé- nt en glucose cristallisable.

CELLULOSE.



$C^6H^{10}O^5$

n nomme ainsi la matière qui forme les parois des jeunes cel- s végétales et qui se trouve déposée, à l'état de mélange avec utres matières, dans les cellules plus âgées, notamment dans les es ligneuses. La moelle de sureau et celle de l'*Æschinomene pa- osa*, le coton, le vieux linge, le papier, constituent de la cellulose sque pure.

ans les fibres ligneuses, dans le bois, la cellulose est pénétré-

de substances étrangères de nature diverse, parmi le
M. Payen a distingué la *matière incrustante* qui épaissit le
et leur donne de la rigidité. Parmi les autres, notons des i
azotées, des matières résineuses, diverses matières coloran
A ces substances organiques viennent se joindre, dans l
ligneuses, des éléments minéraux qui se retrouvent plus c
modifiés dans les cendres.

Le vieux linge, le coton, sont les matières les plus pro
préparation de la cellulose pure. Après avoir fait bouillir
tières avec une solution faible de potasse caustique, on les
les épuise successivement par le chlore, l'acide acétique,
l'éther, l'eau, et on les fait sécher à 100°. Le produit insol
reste après tous ces traitements est considéré comme de
lose pure.

Propriétés. — La cellulose est une substance solide,
diaphane, d'une densité de 1,25 à 1,45. Elle est insolu
l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus;
dans la liqueur cupro-ammoniacale, qu'on obtient en fais
soudre dans une petite quantité d'ammoniaque concentr
drate ou le carbonate de cuivre, ou mieux, en faisant
dre du cuivre métallique dans l'ammoniaque au contact
(Schweizer.)

Soumise à la distillation sèche, la cellulose laisse un r
charbon et donne de nombreux produits gazeux et liquides
que les gaz obtenus par la distillation du bois servent à l'
dans quelques villes. Les produits liquides se partagent or
ment en deux couches, l'une aqueuse qui renferme de l'a
tique, de l'esprit de bois, de l'acétone, etc.; l'autre insol
constitue le *goudron* de bois.

Lorsqu'on arrose de la cellulose, de la charpie, par exem
de l'acide sulfurique concentré et qu'on broie le tout rapi
on obtient une masse visqueuse, peu colorée, qui renferm
pendamment d'une combinaison d'acide sulfurique et de
(acide sulfo-ligneux), des substances résultant de la désag
de la cellulose. Suivant que l'action de l'acide est plus o
prolongée, il se forme, soit une substance insoluble dan
colorable en bleu par l'iode et par conséquent analogue à l'
soit une matière soluble analogue à la dextrine. (Béchamp
qu'on ajoute de l'eau à cette masse visqueuse et qu'on so

ıt à une ébullition prolongée, il se forme une glucose fermentes-le. (Braconnot.)



$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6$$

Cellulose. Glucose.

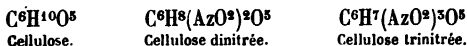
Lorsqu'on trempe du papier dans de l'acide sulfurique étendu de moitié de son volume d'eau, et qu'on le fait sécher après l'avoir é avec soin, on obtient une matière semi-transparente douée ıne certaine raideur, et semblable par son aspect au parchemin guier et Poumarède, Hofmann.) C'est ce que l'on nomme le par-emin végétal.

Une solution de chlorure de zinc convertit, à froid, la cellulose matière amyloïde colorable en bleu par l'iode ; lorsqu'on chauffe, tout se dissout, et il se forme finalement de la glucose.

Lorsqu'on chauffe la charpie avec une solution concentrée de lorure de chaux, une réaction très-violente se manifeste, et il se gage des torrents de gaz carbonique.

Fulmi-coton. — Lorsqu'on trempe, pendant une demi-minute, coton cardé dans de l'acide azotique monohydraté, qu'on lave idement le produit à grande eau et qu'on le sèche à l'air, on tient une substance possédant, à peu de chose près, l'apparence érieure du coton, mais très-inflammable et brûlant subitement ıs laisser de résidu. C'est le *fulmi-coton* ou *pyroxyline*, qui a été couvert par Schœnbein en 1847.

Dans cette préparation, on peut remplacer avantageusement l'a-e azotique monohydraté par un mélange de 1 volume d'acide ıant avec 3 volumes d'acide sulfurique. La pyroxyline paraît stituer un mélange de *cellulose dinitrée* et de *cellulose trinitrée*.



$C^6H^{10}O^5$	$C^6H^8(AzO^2)^2O^5$	$C^6H^7(AzO^2)^3O^5$
Cellulose.	Cellulose dinitrée.	Cellulose trinitrée.

e fulmi-coton offre l'aspect du coton : il est un peu plus rude oucher et présente quelquefois une légère teinte jaunâtre. Il très-inflammable et brûle subitement sans laisser de résidu, en ıant une masse de produits gazeux formés de gaz carbonique, le de carbone, bioxyde d'azote, etc., et de vapeur d'eau.

e fulmi-coton est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chlo-rme, la solution cupro-ammoniacale. Il est plus ou moins so-e dans un mélange d'alcool et d'éther. La solution épaisse porte

le nom de *collodion* et est employée en chirurgie et en photographie.

Lorsqu'on chauffe la pyroxyline avec une solution concentrée de chlorure ferreux, il se dégage du bioxyde d'azote, et la cellulose est régénérée. (Béchamp.)

GLUCOSIDES.

On nomme ainsi des combinaisons complexes qui se dédoublent, dans diverses métamorphoses, avec fixation d'eau, en glucose et en d'autres corps, comme les éthers se dédoublent, en absorbant de l'eau, en alcools et en acides.

Cette définition rapproche les glucosides des éthers composés, rapprochement qui paraît légitime, puisqu'on sait, par les expériences de M. Berthelot, que la glucose est un alcool polyatomique.

Divers principes immédiats, d'origine végétale, peuvent être rangés dans la classe des glucosides. Nous citerons particulièrement les suivants :

GLUCOSIDES.	FORMULES.	ORIGINE.
Amygdaline. . . .	$C^{20}H^{27}AzO^{11}$	amandes amères.
Salicine.	$C^{13}H^{18}O^{7}$	écorces de saule et de peuplier.
Populine..	$C^{20}H^{22}O^{8}$	écorce et feuille du tremble.
Phloridzine. . . .	$C^{21}H^{24}O^{10}$	écorce des racines d'arbres fruitiers.
Arbutine..	$C^{12}H^{16}O^{7}$	feuilles de l'*Arctostaphylos uva ursi.*
Convolvuline.. . .	$C^{31}H^{50}O^{16}$	racine de jalap.
Jalappine.	$C^{34}H^{56}O^{16}$	racine de jalap.
Esculine.	$C^{21}H^{24}O^{13}$	écorce de marron d'Inde.
Fraxine..	$C^{27}H^{30}O^{17}$	écorce de frêne.
Daphnine..	$C^{31}H^{34}O^{19}$	*Daphne alpina, Daphne mezereum.*
Quinovine.	$C^{30}H^{48}O^{8}$	écorce de *China nova.*
Tannin..	$C^{27}H^{22}O^{17}$	écorce de chêne, noix de galle, etc.

Parmi tous ces corps, nous ne décrirons que l'amygdaline, la salicine, la populine, la phloridzine et le tannin ou acide tannique.

Amygdaline $C^{20}H^{27}AzO^{11}$. — L'alcool extrait ce corps du tourteau d'amandes amères. Il se dépose de sa solution alcoolique en cristaux renfermant $2H^2O$. La solution aqueuse le laisse déposer en cristaux assez volumineux renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation.

L'amygdaline est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant. La solution aqueuse dévie le plan de polarisation à gauche.

Par l'action des acides étendus, l'amygdaline se dédouble en

prussique, hydrure de benzoyle (essences d'amandes amères) ıcose.



$$H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CAzH + 2C^6H^{12}O^6$$

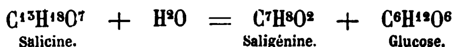
nygdaline. Hydrure de benzoyle. Acide cyanhydrique. Glucose.

même dédoublement s'effectue sous l'influence de l'eau et ferment contenu dans les amandes amères et dans les amandes es, ferment qu'on désigne sous le nom d'*émulsine* ou de *sy-use*. C'est une matière azotée, soluble dans l'eau. Elle n'agit 'amygdaline qu'en présence de l'eau. On sait, en effet, que les ıdes amères ne développent l'odeur de l'acide prussique que u'on les humecte avec de l'eau.

licine $C^{13}H^{18}O^7$. — La salicine se trouve toute formée dans les ces de saule et de peuplier. M. Wœhler en a signalé l'existence le castoréum. Pour la préparer, on épuise l'écorce de saule 'eau bouillante, et après avoir concentré les liqueurs, on les ligérer avec de la litharge. On filtre et l'on évapore en consis-e sirupeuse. La salicine se dépose au bout de quelques jours. le se présente sous forme de petites lamelles ou aiguilles bril-es, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. ı solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation.

ı salicine se dissout dans l'acide sulfurique en formant une li-ur rouge.

ous l'influence d'une solution d'émulsine (ferment azoté des ndes), elle se dédouble en un corps neutre, la saligénine, et en ose. (Piria.)



$$C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^7H^8O^2 + C^6H^{12}O^6$$

Salicine. Saligénine. Glucose.

s acides sulfurique et chlorhydrique étendus la dédoublent à d en *salirétine* et en glucose. La salirétine, matière d'apparence euse C^7H^6O, ne se distingue de la saligénine que par les élé-s de l'eau en moins.

'squ'on fond la salicine avec de l'hydrate de potassium, il se :e de l'hydrogène, et il se forme de l'acide salicylique et de e oxalique.

l'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide 'ique, la salicine donne du gaz carbonique, de l'acide formique e essence oxygénée, l'hydrure de salicyle $C^7H^6O^2$. (Piria.)

D'après les recherches de M. H. Schiff, le tannin propreme n'est pas une glucoside, mais il représente l'*acide digallique* C^{14} c'est-à-dire un acide qui dérive de deux molécules d'acide g par soustraction d'une molécule d'eau. En fixant de l'eau, la cule de tannin se dédouble et fournit deux molécules d'acide g



$$\underset{\text{Acide digallique.}}{C^{14}H^{10}O^{9}} + H^{2}O = \underset{\text{Acide gallique.}}{2C^{7}H^{6}O^{5}}$$

La solution d'acide tannique produit dans les sels ferriq précipité noir bleuâtre qui constitue l'encre. Elle ne colo les sels ferreux; mais le mélange exposé à l'air ne tarde noircir en attirant l'oxygène.

Le tannin est employé en médecine comme astringent. L de galle, qui en est très-riche, sert à la fabrication de l'encre préparer une bonne encre on peut employer la recette suiva épuise un kilogramme de noix de galle pulvérisée par 14 d'eau; on filtre et l'on ajoute à la solution d'abord 500 gram gomme arabique, puis une solution de 500 grammes de sulf reux (couperose verte). On agite le mélange et on l'abandonne jusqu'à ce qu'il ait pris une belle teinte noire.

COMBINAISONS AROMATIQUES

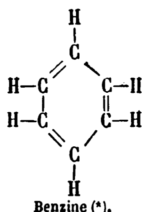
Les corps que nous avons étudié jusqu'à présent sont ri atomes d'hydrogène. La plupart en sont saturés ou dérivent a de composés qui le sont. Les carbures d'hydrogène $C^{n}H^{2n+2}$, cools $C^{n}H^{2n+2}O$, les acides gras $C^{n}H^{2n}O^{2}$; sont, dans ce genre posés, les plus riches en hydrogène qu'on connaisse : ils app nent, comme on dit, à la *série grasse*. Mais il existe d composés, qui possèdent comme les précédents le caractèr drocarbures, d'alcools, d'acides, et dans lesquels le rappor les atomes de carbone et d'hydrogène n'est plus le même. C niers y diminuent par rapport aux autres. On comprendra lations en jetant les yeux sur les formules suivantes.

$C^{10}H^{22}$	hydrure de décyle.	$C^{10}H^{22}O$	hydrate de décyle.
$C^{10}H^{20}$	décylène.	$C^{10}H^{20}O$	camphre de menthe.
$C^{10}H^{18}$	menthène.	$C^{10}H^{18}O$	camphre de Bornéo.
$C^{10}H^{16}$	térébenthène.	$C^{10}H^{16}O$	camphre ordinaire.
$C^{10}H^{14}$	cymène.	$C^{10}H^{14}O$	camphre de thym.
$C^{10}H^{8}$	naphtaline.	$C^{10}H^{12}O$	cuminol.

In très-grand nombre de ces corps, non saturés d'hydrogène, artiennent ou se rattachent à ces substances aromatiques qu'on igne sous le nom d'essences ou d'huiles essentielles. De là le n de *combinaisons aromatiques* qu'on a donné à l'ensemble de corps peu riches en hydrogène.

armi les hydrogènes carbonés qui font partie de la série aroma-e, le plus intéressant est la benzine, qu'on retire aujourd'hui quantités immenses du goudron de houille. Ce corps est aussi ortant par les applications qu'il a reçues dans les arts, que par considérations théoriques qui s'y rattachent. M. Kekulé en a fait vot de la série aromatique. Cette série ne comprendrait, dans ens restreint, que les dérivés de la benzine. En un mot, ce der-corps formerait le noyau de tous les composés aromatiques.

. Kekulé admet que les 6 atomes de carbone de la benzine for-t une chaîne fermée, chacun d'eux étant rivé à ses voisins d'un par une, de l'autre par deux atomicités. Un atome d'hydrogène n rapport avec chacun des atomes de carbone.



Benzine (*).

s composés aromatiques les plus divers dérivent par substitu-de divers éléments ou groupes à l'hydrogène de la molécule de zine ainsi constituée, cette molécule formant, pour ainsi dire, oyau de tous ces composés aromatiques.

' Qu'un atome d'hydrogène soit remplacé par du chlore ou du ne, il en résultera de la benzine monochlorée ou monobromée, on nomme aussi chlorure ou bromure de phényle.



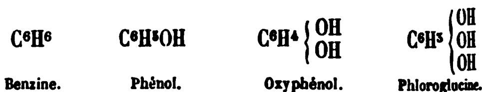




' Qu'un atome d'hydrogène soit remplacé par de l'oxhydryle

Dans cette formule, les traits d'union marquent l'échange d'une atomicité, oubles traits d'union l'échange de 2 atomicités, entre les atomes de carbone ıs.

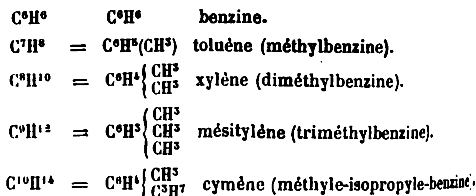
(OH), il en résultera du phénol ou hydrate de phényle. La substitution de deux groupes OH à deux atomes d'hydrogène donnera naissance à de l'oxyphénol; celle de trois groupes OH à trois atomes d'hydrogène, à la phloroglucine (page 612).



3° La substitution du groupe (AzH^2) à un atome d'hydrogène de la benzine donne naissance à la phénylamine ou aniline.



4° Qu'on remplace dans la benzine un ou plusieurs atomes d'hydrogène par autant de groupes méthyliques CH^3, on formera les homologues supérieurs de la benzine, savoir :



Un atome d'éthyle peut remplacer un atome d'hydrogène de la benzine. Il en résulte de l'éthylbenzine, qui est isomérique avec la diméthylbenzine (xylène).



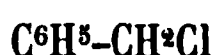
Ces groupes alcooliques qui sont ainsi substitués à l'hydrogène de la benzine constituent, suivant l'expression de M. Kekulé, des *chaines latérales* qui sont greffées pour ainsi dire sur le noyau benzique ou chaîne principale.

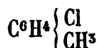
5° Dans les homologues de la benzine, les substitutions de Cl. Br. OH, AzH^2, à l'hydrogène, peuvent se faire soit dans la chaine principale, soit dans la chaine latérale : il en résulte des composés qui sont isomériques les uns avec les autres.

a. En substituant dans le toluène un atome de chlore à un atome

rogène, on obtient deux composés isomériques C^7H^7Cl. Dans le chlore est entré dans la chaîne latérale ; dans l'autre, il est nu dans le noyau benzique, comme le groupe CH^3 lui-e.


Toluène.

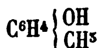

Chlorure de benzyle.


Toluène chloré.

Les *phénols* résultent de la substitution de (OH) à un atome rogène de la chaîne principale. Que cette substitution se fasse une chaîne latérale, il en résultera un *alcool aromatique* isoque avec le phénol correspondant.


Toluène.


Alcool benzylique.


Crésylol
ou phénol crésylique.

Que deux groupes OH se substituent à deux atomes d'hydrodans la chaîne principale, il se formera un oxyphénol.


Orcine.

La substitution du groupe AzH^2 à un atome d'hydrogène (ou lore), dans la chaîne principale, d'un côté, dans la chaîne la-e, de l'autre, donnera lieu à des alcaloïdes isomériques.

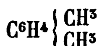

Benzylamine.


Toluidine.

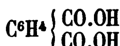
A l'alcool benzylique et à ses analogues correspondent des s qui en dérivent par la substitution de O à H^2, dans la chaîne de $CH^2.OH$.


Toluène.


Acide benzoïque.


Xylène
et isomères.


Acide toluique
et isomères.


Acide phtalique
et isomères.

Ce n'est pas tout : les chaînes latérales peuvent se greffer à ents endroits sur le noyau benzique, en se substituant à l'hyène uni à tel ou tel atome de carbone. Leurs positions et leurs

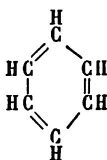
distances relatives dans ce noyau déterminent de nombreuses isomériers. Ainsi, pour nous en tenir aux derniers exemples que nous avons cités, on connaît *trois* hydrocarbures, renfermant 2 groupes CH^3 substitués à 1 atome d'hydrogène dans la benzine (xylène, isoxylène, orthoxylène) ; *trois* acides renfermant les mêmes groupes que l'acide toluique (acides toluique, isotoluique, orthotoluique); *trois* acides offrant la même composition que l'acide phtalique (acides phtalique, téréphtalique, isophtalique).

Ajoutons qu'on a rattaché à la benzine, dans ces derniers temps, deux carbures d'hydrogène fort importants : savoir la naphtaline $C^{10}H^8$ et l'anthracène $C^{14}H^{10}$.

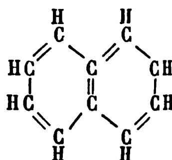
La naphthaline résulterait de la soudure de deux noyaux benziques, par l'intermédiaire de deux atomes de carbone, communs aux deux noyaux. (Erlenmeyer.)

L'anthracène résulterait de la soudure de trois noyaux benziques rivés les uns aux autres, le noyau intermédiaire étant soudé par 2 atomes de carbone à chacun de ses voisins. (Graebe.)

Ces idées sont indiquées par les figures suivantes qui expriment les rapports réciproques entre les atomes de carbone et d'hydrogène, mais non leur position réelle dans l'espace. Celle-ci serait indiquée plutôt par une forme polyédrique.



Benzine C^6H^6.



Naphtaline $C^{10}H^8$.

Nous devons nous borner à ces courtes indications pour faire comprendre le principe de la théorie de M. Kekulé, qui embrasse un nombre considérable de combinaisons. Ce sont là *les composés aromatiques dans le cas restreint du mot.* Avant de les faire connaître, nous placerons ici une courte description de l'essence de térébenthine et de quelques corps qui s'y rattachent.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE ET ISOMÈRES.

On connaît un très-grand nombre de carbures d'hydrogène qui

nt la composition $C^{10}H^{16}$. Les uns sont des produits naturels stituent, en totalité ou en partie, les nombreuses *huiles es-s*. D'autres sont des produits de l'art.

i les premiers nous citerons les essences de térébenthine, n, d'orange, de bergamotte, de néroli ou de fleurs d'oran- genièvre, de sabine, de lavande, de cubèbe, de copahu, d'é- poivre, de girofle, etc.

ssences sont liquides. Quelques-unes d'entre elles sont mé- avec des corps oxygénés solides qui s'y déposent à la longue, désignait autrefois sous le nom de *stéaroptènes*.

; obtient en distillant avec de l'eau les produits végétaux renferment. Bien que le point d'ébullition de ces essences pris entre 150 et 200°, elles passent à la distillation avec les aqueuses qui les entraînent et se rassemblent, sous forme uche oléagineuse, à la surface de l'eau condensée.

océdé le plus ordinaire consiste à soumettre les plantes ou végétales aromatiques à un courant de vapeur d'eau. la on les place sur un diaphragme M (*fig.* 129) qu'on fixe

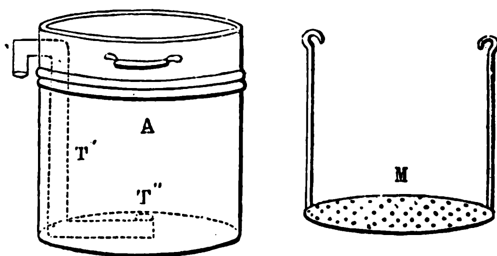


Fig. 129.

bain-marie d'un alambic ordinaire. On couvre le bain- e son chapiteau, on adapte le serpentin et l'on procède à ation en faisant arriver dans le bain-marie un courant de l'eau par un tube TT'T'', qui y pénètre. Les vapeurs d'eau nt l'huile essentielle, s'élèvent dans le chapiteau et se con- dans le serpentin. L'eau condensée, ordinairement troublée gouttelettes de l'huile essentielle, est reçue dans un réci- rticulier qu'on nomme *récipient florentin*. Il présente la

forme d'une carafe ordinaire (*fig.* 130), au fond de laquelle vient s'adapter une tubulure qui remonte le long de la carafe et se recourbe en col de cygne, de telle sorte que la tangente à la courbure supérieure rencontre la carafe à quelque distance au-dessous du goulot. On comprend le but de cette ingénieuse disposition. L'eau et l'essence se rassemblent dans la carafe; l'essence, plus légère, surnage. A mesure que la distillation marche, le niveau du liquide s'élève non-seulement dans la carafe, mais dans la branche latérale, jusqu'au moment où l'eau, qui arrive en grand excès, déborde par le col de cygne et s'écoule seule, l'essence plus légère s'accumule dans la carafe.



Fig. 130.

Parmi les huiles essentielles dont la composition est représentée par la formule $C^{10}H^{16}$, la plus importante est l'essence de térébenthine, qu'on obtient en distillant avec de l'eau la térébenthine du commerce. La térébenthine est un mélange de résine et d'essence qui s'écoule d'incisions qu'on pratique aux troncs d'arbres appartenant aux genres *Pinus*, *Abies*, *Picea*, *Larix*.

Lorsqu'on soumet ce produit résineux à la distillation avec de l'eau, l'essence passe, la résine reste : cette dernière est la *colophane*.

Térébenthène. — La térébenthine de Bordeaux, qui provient du *Pinus maritima*, fournit par la distillation avec de l'eau une huile essentielle qui bout à 156° et qui dévie le plan de polarisation à gauche. Densité à 0° = 0,877.

Australène. — L'essence de térébenthine anglaise, qui provient du *Pinus australis*, possède le même point d'ébullition que la précédente, mais dévie le plan de polarisation à droite. Densité à 16° = 0,864. (Berthelot.)

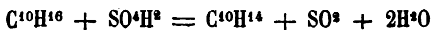
Métamorphoses de l'essence de térébenthine. — 1° Lorsqu'on l'abandonne à l'air, l'essence de térébenthine absorbe peu à peu l'oxygène, jaunit et se résinifie en partie. Cette oxydation lente donne lieu à une production d'ozone dont l'essence se charge (page 57). Elle possède alors des propriétés oxydantes.

2° L'acide azotique concentré oxyde l'essence de térébenthine avec une énergie telle que le mélange peut s'enflammer. Lorsqu'on la soumet à l'ébullition avec de l'acide azotique étendu, il se forme

le téréphtalique $C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}$, un des isomères de l'acide phta-
ailliot.)

squ'on abandonne pendant quelque temps à lui-même un d'alcool, d'acide azotique et d'essence de térébenthine, fixe 3 molécules d'eau et se convertit en un corps solide et é $C^{10}H^{20}O^2+H^2O$, qu'on a désigné sous le nom d'*hydrate de*

rsqu'on mélange l'essence de térébenthine avec $\frac{1}{20}$ de son acide sulfurique concentré et qu'on agite le mélange, elle rtit en un carbure isomérique, le *térébène*, qui bout à 156°, carbure polymérique, le *colophène* ou *ditérébène* $C^{20}H^{32}$, qui re 310 et 315°. (H. Deville.) Par suite d'une action réduc-e l'essence de térébenthine exerce sur l'acide sulfurique te réaction, et qui donne naissance à du gaz sulfureux et u, deux atomes d'hydrogène sont enlevés à la molécule t il se forme, indépendamment du térébène, une certaine de *cymène* $C^{10}H^{14}$. (Riban.)



$$C^{10}H^{16} + SO^4H^2 = C^{10}H^{14} + SO^2 + 2H^2O$$

s hydracides se combinent avec l'essence de térébenthine. aît trois combinaisons de térébenthène et d'acide chlorhy-Un chlorhydrate solide, $C^{10}H^{16},HCl$, se dépose à l'état de cris-squ'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans de l'es-e térébenthine refroidie. C'est ce qu'on nomme le *camphre*. Il est lévogyre ou dextrogyre suivant qu'il a été obtenu érébenthène ou l'australène.

ristaux se déposent au milieu d'un liquide coloré et très-ui renferme une combinaison liquide de térébenthène et d'a-orhydrique.

u'on abandonne l'essence de térébenthine pendant un mois l'acide chlorhydrique très-concentré, il se forme un bichlor-$C^{10}H^{16},2HCl$. Ce corps est solide. Il est identique ou isomé-vec le camphre artificiel d'essence de citron, qu'on obtient geant du gaz chlorhydrique dans de l'essence de citron.

protochlorure d'antimoine transforme l'essence de téré-e en un polymère solide, le tétratérébenthène.

bène. — Le térébène, que nous avons mentionné plus out à 156°, comme son isomère le térébenthène. Il en dif-

fère par l'absence du pouvoir rotatoire; il ne forme pas d'hydrate cristallin correspondant à la terpine; il ne fournit jamais de bichlorhydrate. Comme le térébenthène, il donne un monochlorhydrate cristallin lorsqu'on le soumet à l'action du gaz chlorhydrique. (Riban.)

Camphènes. — Lorsqu'on chauffe le camphre artificiel droit ou gauche, de 200° à 220°, avec du stéarate de sodium, on lui enlève HCl et on le transforme en un carbure solide et cristallisable, fusible à 146°, bouillant à 160°. C'est le camphène actif de même sens que le chlorhydrate dont il dérive.

Le stéarate de sodium agit ici comme alcali faible. Lorsqu'on le remplace par du benzoate de sodium, c'est du camphène inactif qui est mis en liberté. Les camphènes ne donnent que des monochlorhydrates sous l'influence du gaz chlorhydrique. (Berthelot.)

Les chlorhydrates de térébenthène, de térébène et de camphène sont isomériques : le premier est presque indécomposable par l'eau à 100°; le deuxième perd tout son acide chlorhydrique par l'action de l'eau bouillante; il en est de même du troisième, seulement ce dernier régénère du camphène solide. (Riban).

Isotérébenthène. — L'essence de térébenthine chauffée à 300° se transforme en un nouvel isomère actif et lévogyre, l'isotérébenthène bouillant vers 176°. Densité à 0° = 0,859. Il fournit avec l'acide chlorhydrique une combinaison de monochlorhydrate et de bichlorhydrate. Le monochlorhydrate combiné est solide ou liquide, suivant que l'on est parti d'essence droite ou gauche. Ces deux isotérébenthènes fournissent aisément un bichlorhydrate. (Berthelot, Riban.)

Terpilène. — C'est encore un isomère du térébenthène bouillant à la même température. On l'obtient en enlevant au bichlorhydrate $C^{10}H^{16},2HCl$ la totalité de son acide chlorhydrique, soit par l'action du sodium (Berthelot), soit par celle de l'aniline (Lauth et Oppenheim).

Il est caractérisé par ce fait, qu'il fournit d'emblée un bichlorhydrate sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux et qu'il ne forme pas de monochlorhydrate.

CAMPHRE ORDINAIRE OU CAMPHRE DES LAURINÉES.



$$C^{10}H^{16}O$$

camphre existe dans tous les organes du *Laurus Camphora*, de la Chine, du Japon et des îles de la Sonde. Lorsqu'on dis- ıvec de l'eau le bois, préalablement divisé en éclats, le camphre et vient se condenser dans de la paille de riz dont on rem- chapiteau des alambics où l'opération s'exécute. Le produit récolté sous forme de petits cristaux, est soumis à un raffinage onsiste à le sublimer dans des matras de verre chauffés sur un le sable.

camphre est une matière cristalline demi-transparente. Son est forte et aromatique ; sa saveur chaude, amère et brûlante. l à 175° et bout sans altération à 204°. Sa densité est égale à 0°. A la température ordinaire, il possède une tension de va- suffisante pour qu'il se sublime spontanément dans les vases le conserve.

camphre est presque insoluble dans l'eau. Projeté en menus ents à la surface de ce liquide, il y exécute des mouvements oires. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La solution ique dévie le plan de polarisation à droite.

camphre est inflammable et brûle avec une flamme fuligi- . Voici les principales réactions de ce corps important :

Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre ou avec du ıre de zinc, il perd les éléments de l'eau et se convertit en rbure d'hydrogène qu'on désigne sous le nom de cymène,



$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} = H^2O + \underset{\text{Cymène.}}{C^{10}H^{14}}$$

Le camphre paraît jouer le rôle d'une aldéhyde. Bien qu'il ne as directement de l'hydrogène, il peut néanmoins se con- en un composé $C^{10}H^{18}O$ qui est le bornéol ou camphre de o. Pour cela on le soumet à l'action du sodium. Celui-ci dé- l'hydrogène d'une portion du camphre, avec formation de ıre sodé, et cet hydrogène se porte sur une autre portion. igny.)

près cette réaction, corroborée par la réaction inverse qu indiquerons plus loin, il paraît exister entre le camph

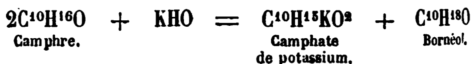
le bornéol les mêmes relations qu'entre l'aldéhyde et l'alcoo



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} \qquad \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} \qquad \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

3° Chauffé pendant longtemps avec une solution alcoolique potasse, le camphre se dédouble en un acide et en un alcool est le bornéol. (Berthelot.)



$$\underset{\text{Camphre.}}{2C^{10}H^{16}O} + KHO = \underset{\text{Camphate de potassium.}}{C^{10}H^{15}KO^2} + \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

4° Lorsqu'on dirige la vapeur du camphre sur de la chaux dée, chauffée vers 300°, on obtient le sel de sodium de l'*acide c pholique*. (Delalande.)

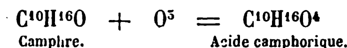


$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + NaHO = \underset{\text{Campholate de sodium.}}{C^{10}H^{17}NaO^2}$$

5° Le camphre absorbe le gaz chlorhydrique : il se forme huile que l'eau décompose instantanément, en mettant le cam en liberté.

L'acide azotique froid le dissout en formant une liqueur ol geuse que l'eau décompose en précipitant le camphre.

6° Lorsqu'on soumet le camphre à l'ébullition avec de l' azotique, il s'oxyde et se convertit en acide camphorique.



$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + O^3 = \underset{\text{Acide camphorique.}}{C^{10}H^{16}O^4}$$

CAMPHRE DE BORNÉO OU BORNÉOL.



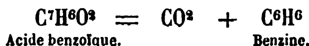
$$C^{10}H^{18}O$$

Ce camphre s'extrait du *Dryobalanops aromatica*, arbre qu dans les îles de la Sonde. M. Berthelot l'a obtenu en faisant la potasse alcoolique sur le camphre ordinaire. (Voir plus Le bornéol se présente en petits cristaux incolores, transp friables. Son odeur rappelle à la fois celle du camphre ordi celle du poivre. Sa saveur est brûlante. Il fond à 198°. Il bout Il dévie le plan de polarisation à droite. Insoluble dans l'ea dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Traité à fr l'acide azotique fumant, il perd H^2 et se convertit en camp laurinées $C^{10}H^{16}O$.

BENZINE.



corps important a été découvert en 1825 par Faraday. Mit-
ich l'a obtenu en chauffant l'acide benzoïque avec un excès
ux.

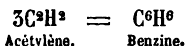


$$C^7H^6O^2 = CO^2 + C^6H^6$$

Acide benzoïque. Benzine.

le retire aujourd'hui en quantités immenses du goudron de
e en soumettant ce dernier à la distillation. Les produits les
olatils renferment de la benzine qu'on purifie par distillation
onnée. Ce qui passe au-dessous de 85° est principalement de la
ne. Celle-ci cristallise lorsqu'on refroidit à — 5° le liquide qui
sé entre 80 et 85°. On recueille les cristaux et on les sépare par
ssion des produits demeurés liquides. Fondus, ils représen-
a benzine pure.

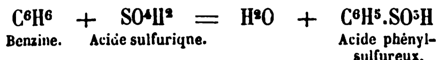
emment, M. Berthelot a formé de la benzine en exposant l'a-
ne à une température voisine du rouge sombre.



$$3C^2H^2 = C^6H^6$$

Acétylène. Benzine.

benzine est un liquide incolore, fortement réfringent. A 0°,
e prend en cristaux qui fondent à 5°,5. Elle bout à 82°. Inso-
dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Elle
flammable et brûle avec une flamme brillante et fuligineuse.
squ'on agite pendant longtemps la benzine avec de l'acide sul-
ne fumant ou même de l'acide sulfurique ordinaire, elle s'y
nt pour former de l'acide phénylsulfureux.



$$C^6H^6 + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^5.SO^3H$$

Benzine. Acide sulfurique. Acide phénylsulfureux.

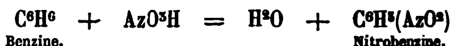
tion du chlore et du brome sur la benzine. — Soumise
tion d'un excès de chlore, au soleil, la benzine peut absorber
nes de chlore, de manière à former un *hexachlorure de benzine*
l^6, cristallisable en lames brillantes. Un autre produit de l'ac-
lu chlore sur la benzine est la *benzine monochlorée* C^6H^5Cl, li-
bouillant de 135 à 137°.

ns l'influence de la lumière et par l'action d'un excès de brome
nzine se convertit en un bromure solide $C^6H^6Br^6$.

On obtient la benzine monobromée C^6H^5Br en mélangeant la benzine et le brome dans le rapport de 1 molécule de l'hydrocarbure pour 2 atomes de brome, et en abandonnant le mélange à lui-même pendant huit jours à la température ordinaire. On lave ensuite le tout à l'eau et à la potasse et l'on distille. La benzine monobromée bout de 152 à 154°. Lorsqu'on la fait chauffer avec du sodium elle lui cède son brome et l'on obtient le carbure d'hydrogène $C^{12}H^{10} = (C^6H^5)^2$ qu'on désigne sous le nom de *diphényle*.

La *benzine dibromée* $C^6H^4Br^2$ se forme facilement par l'action d'un excès de brome sur la benzine. Elle cristallise en beaux prismes fusibles à 89°. Elle bout à 219°.

Nitrobenzine. — *Expérience.* Je verse, par petites portions, de la benzine dans de l'acide nitrique monohydraté, et j'ajoute ensuite de l'eau au mélange. Il s'en sépare un liquide oléagineux, jaune, qui constitue la *nitrobenzine*.



$$C^6H^6 + AzO^3H = H^2O + C^6H^5(AzO^2)$$

Benzine. Nitrobenzine.

C'est de la benzine dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe azotyle $(AzO^2)'$.

La nitrobenzine est un liquide jaunâtre, doué d'une odeur prononcée d'amandes amères. Elle bout de 219° à 222°. On l'emploie, en parfumerie, sous le nom d'*essence de Mirbane*.

Sous l'influence d'agents réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, l'étain et l'acide chlorhydrique, la limaille de fer et l'acide acétique, la nitrobenzine se convertit en aniline.



$$C^6H^5(AzO^2) + 3H^2 = 2H^2O + C^6H^5.AzH^2$$

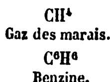
Nitrobenzine. Aniline.

PHÉNOL OU HYDRATE DE PHÉNYLE.

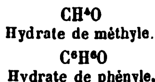


C^6H^6O

Ce corps est à la benzine ce que l'esprit de bois est au gaz des marais.



CH^4
Gaz des marais.
C^6H^6
Benzine.



CH^4O
Hydrate de méthyle.
C^6H^6O
Hydrate de phényle.

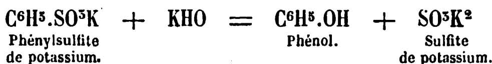
Il a été découvert dans le goudron de houille par Runge, qui l'avait nommé *acide carbolique*. Laurent a démontré qu'il joue le rôle d'un alcool. De fait, il offre des points de ressemblance avec les alcools

monoatomiques. Il s'en écarte par son caractère acide qui lui a fait donner quelquefois le nom d'*acide phénique*.

Préparation. — L'industrie le retire en grandes quantités du goudron de houille dont on le sépare par distillation. Pour cela on recueille à part ce qui passe de 150 à 200°; on mêle le liquide distillé avec une solution saturée de potasse ou de soude caustique à laquelle on ajoute de la potasse ou de la soude solide. Il se forme du phénate de potassium ou de sodium cristallin. On le dissout dans l'eau bouillante; on sépare l'huile insoluble qui surnage et on neutralise la solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le phénol se sépare; on le lave avec une petite quantité d'eau, on le déshydrate sur le chlorure de calcium et on le rectifie. On refroidit le produit distillé à —10° et on laisse égoutter à l'abri du contact de l'air les cristaux qui se sont déposés.

On peut former le phénol artificiellement avec la benzine à l'aide d'un procédé qui peut s'appliquer à la préparation de tous les phénols. Il consiste à traiter la benzine par l'acide sulfurique fumant ou même l'acide sulfurique ordinaire. Il se forme de l'acide phénylsulfureux (page 625). On étend d'eau pour séparer l'excès du carbure d'hydrogène, et on neutralise la solution par la craie: il se forme du phénylsulfite de calcium soluble et du sulfate insoluble. Le phénylsulfite de calcium est converti en phénylsulfite de sodium par double décomposition avec le carbonate de sodium. Après évaporation et dessiccation, le phénylsulfite de sodium est fondu, au creuset d'argent, avec un excès de potasse caustique: il se forme du sulfite alcalin et le phénol entre en combinaison avec l'excès d'alcali. On reprend par l'eau, et on décompose la solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le phénol se sépare: on le dessèche et on le purifie par distillation. (Dusart, Wurtz, Kekulé.)

La décomposition du phénylsulfite de sodium ou de potassium par la potasse est exprimée par l'équation suivante.



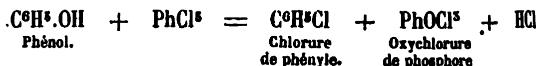
$$C^6H^5.SO^3K + KHO = C^6H^5.OH + SO^3K^2$$

Phénylsulfite de potassium. — Phénol. — Sulfite de potassium.

Propriétés du phénol. — Le phénol est solide. Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 35°. Il possède une odeur particulière et une saveur âcre et brûlante. Il bout à 186°. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'acide acétique concentré. Il possède des propriétés antiseptiques.

Le phénol, bien que neutre au papier de tournesol, forme avec les alcalis des combinaisons définies. Lorsqu'on y ajoute une solution très-concentrée de potasse, on obtient une masse cristalline qui constitue le phénate de potassium, $C^6H^5.OK$.

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de phényle identique avec la benzine chlorée (p. 625).

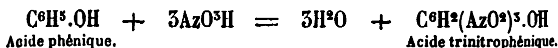


$$C^6H^5.OH + PhCl^5 = C^6H^5Cl + PhOCl^3 + HCl$$

Phénol. — Chlorure de phényle. — Oxychlorure de phosphore

Lorsqu'on chauffe le phénol avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique, il se produit une matière colorante qui a été décrite d'abord sous le nom d'acide rosolique (coralline jaune). Ce corps est un mélange. MM. Dale et Schorlemmer en ont retiré une substance cristallisable, l'*aurine* $C^{20}H^{14}O^3$. Chauffée à 180° avec une solution alcoolique d'ammoniaque, l'aurine se convertit en une matière colorante d'un rouge vif que M. Perzoz fils avait déjà signalée, et qui est employée en teinture sous le nom de *coralline rouge*.

Acide trinitrophénique. — Lorsqu'on fait bouillir le phénol avec de l'acide azotique concentré, il se convertit en acide *trinitrophénique*.



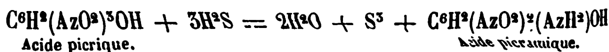
$$C^6H^5.OH + 3AzO^3H = 3H^2O + C^6H^2(AzO^2)^3.OH$$

Acide phénique. — Acide trinitrophénique.

Ce corps, connu depuis longtemps, est généralement désigné sous le nom d'*acide picrique*. Il se dépose de l'eau bouillante sous forme de lames cristallines, d'un jaune citron, peu solubles dans l'eau froide. Sa saveur est très-amère. Il forme avec les bases des sels cristallisables, colorés en jaune, et qui détonent avec violence lorsqu'on les chauffe.

Le *picrate de potassium* $C^6H^2(AzO^2)^3.OK$ cristallise en longues aiguilles jaunes, solubles dans 14 parties d'eau bouillante et dans 250 parties d'eau à 15°. Ce sel détone avec une forte explosion lorsqu'on le chauffe.

Acide picramique. — Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée d'ammoniaque, il se sépare du soufre et l'acide picrique se convertit en acide *picramique*. (A. Girard.)



$$C^6H^2(AzO^2)^3OH + 3H^2S = 2H^2O + S^3 + C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)OH$$

Acide picrique. — Acide picramique.

le voit, l'hydrogène sulfuré réduit l'acide picrique partielle-
: un des trois groupes (AzO^2) que ce dernier renferme se con-
t, par l'effet de cette réduction, en un groupe (AzH^2). De fait,
le picramique est de l'acide dinitro-amido-phénique, c'est-à-
du phénol dans lequel 2 atomes d'hydrogène se trouvent rem-
s par 2 groupes (AzO^2) et un troisième atome d'hydrogène par
roupe AzH^2.

ıcide picramique se dépose en belles aiguilles rouges lorsqu'on
e de l'acide acétique à la solution aqueuse chaude de son sel
oniacal.

ANILINE OU PHÉNYLAMINE.



C^6H^7Az

ıniline, signalée par Unverdorben parmi les produits de la dis-
ion de l'indigo, et qui a été retirée du goudron de houille par
e, est préparée aujourd'hui artificiellement, d'après un procédé
uvert par M. Zinin. Ce procédé consiste à convertir la benzine
itrobenzine, et à soumettre ce corps à l'action d'agents réduc-
(p. 626).

ır faire cette réduction, on emploie avec avantage le fer et
e acétique. (Béchamp.)

niline est un liquide incolore, mobile, fortement réfringent,
d'une odeur particulière, désagréable et d'une saveur âcre et
nte. Elle est un peu plus dense que l'eau. Son point d'ébulli-
est situé à 184°,8. Exposée à l'air, elle brunit et finit par se ré-
er.

niline est presque insoluble dans l'eau. Elle se mêle, en
s proportions, avec l'alcool, l'éther, les huiles grasses, les
s volatiles.

e ne bleuit pas le papier de tournesol rouge. Elle possède néan-
s le caractère d'un alcaloïde, car elle forme avec les acides des
ien définis.

périences. 1° Qu'on ajoute à de l'aniline un azotate et de l'acide
rique, il va se produire une coloration rouge.

Qu'on verse quelques gouttes d'aniline dans un excès d'acide
rique et qu'on ajoute au liquide une très-petite quantité de
omate de potassium : il se développe aussitôt une magnifique
ation bleue qui passe au violet par l'addition de l'eau.

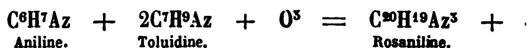
3° Une solution de chlorure de chaux ajoutée à de l'anili loppe une belle coloration violette.

4° Lorsqu'on chauffe la solution d'un sel d'aniline avec rate de cuivre il se développe une couleur noire intense. (Ch

Ces réactions ont été mises à profit dans l'industrie pou paration de matières colorantes d'une richesse et d'une pı comparables. La plus importante de ces matières est la *rosa fuchsine*.

Rosaniline et dérivés. — On obtient cette magnifiqu colorante rouge, en chauffant de l'aniline à 150° ou à 160 l'acide arsénique, qui agit, dans cette circonstance, com d'oxydation. La matière solide provenant de cette réactio soute dans l'eau et la solution filtrée est traitée par une l soude caustique : la rosaniline qui était combinée avec l'a sénique est précipitée. On la dissout dans l'acide acétique l'acide chlorhydrique, et l'on fait cristalliser le sel ainsi fo sépare sous forme de magnifiques cristaux qui présenten flets des ailes des cantharides et qui se dissolvent dans l'al une riche couleur pourpre.

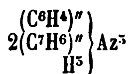
La rosaniline formée dans cette réaction résulte de l'a l'oxygène sur l'aniline et sur la toluidine (page 639) qui e jours dans l'aniline du commerce.



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + \underset{\text{Toluidine.}}{2C^7H^9Az} + O^3 = \underset{\text{Rosaniline.}}{C^{20}H^{19}Az^3} + \ldots$$

Dans ces derniers temps on a réussi, dans la préparat rosaniline à remplacer l'acide arsénique, d'un emploi si da par un autre agent oxydant, qui est la nitrobenzine. Cel par le groupe AzO^2 qu'elle renferme (J. Persoz, Coupier). fectionnement a été réalisé en Allemagne par MM. Meiste et Brüning.

M. Hofmann attribue à la rosaniline la constitution expr la formule suivante :



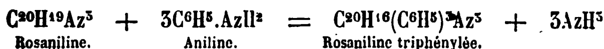
$$\left.\begin{matrix} (C^6H^4)'' \\ 2(C^7H^6)'' \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3$$

Ce serait, d'après lui, une triamine renfermant à la groupe diatomique phénylène (C^6H^4) et deux groupes diat

[tol]ylène C^7H^6. Chose curieuse, la rosaniline est incolore lorsqu'elle [e]st isolée et se présente sous forme de petits cristaux.

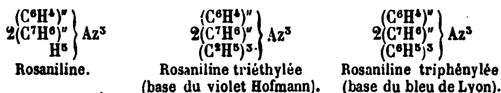
Lorsqu'on chauffe la rosaniline avec de l'iodure d'éthyle on par[v]ient à remplacer les trois atomes d'hydrogène qui restent dans [c]ette base par 3 groupes éthyle. Cette *rosaniline triéthylée* donne, [a]vec les acides, une magnifique couleur violette, connue sous le nom de *violet Hofmann*.

La *rosaniline triphénylée*, où les trois atomes d'hydrogène dont il s'agit sont remplacés par 3 groupes phényliques C^6H^5, prend naissance lorsqu'on chauffe la rosaniline avec un excès d'aniline. Cette réaction, dans laquelle il se dégage de l'ammoniaque, a été découverte par MM. Girard et de Laire.



$$\underset{\text{Rosaniline.}}{C^{20}H^{19}Az^3} + \underset{\text{Aniline.}}{3C^6H^5.AzH^2} = \underset{\text{Rosaniline triphénylée.}}{C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3} + 3AzH^3$$

Le chlorhydrate de rosaniline triphénylée constitue une magnifique couleur bleue qu'on désigne sous le nom de *bleu de Lyon*. (Ch. Girard et de Laire.) Les formules suivantes expriment les relations intéressantes qui existent entre la rosaniline et ses dérivés éthylé et phénylé.



$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\2(C^7H^6)''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3 \qquad \left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\2(C^7H^6)''\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}Az^3 \qquad \left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\2(C^7H^6)''\\(C^6H^5)^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

Rosaniline. — Rosaniline triéthylée (base du violet Hofmann). — Rosaniline triphénylée (base du bleu de Lyon).

Mentionnons encore, parmi les dérivés de la rosaniline, le *violet de Paris* et les verts d'aniline, particulièrement la belle matière colorante verte connue sous le nom de *vert lumière*, parce qu'elle conserve à la lumière artificielle sa riche teinte verte.

Le violet de Paris, que M. Poirrier fabrique depuis quelques années, est une magnifique couleur qui dérive par oxydation de la méthylaniline ou de la diméthylaniline.

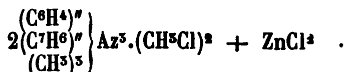


$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Az$$

Méthylaniline. — Diméthylaniline.

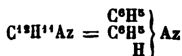
Pour réaliser cette oxydation ou plutôt cette déshydrogénation, M. Ch. Lauth chauffe la méthylaniline avec du chlorure cuivrique. La réaction est complète et donne naissance, d'après MM. Hofmann et Martius, à de la rosaniline triméthylée.

Chauffée avec du nitrate de méthyle, la base du violet de Paris, en fixe deux molécules pour former une combinaison de rosaniline triméthylée avec deux molécules de nitrate méthylique (éther méthylnitrique). Le vert lumière qu'on livre au commerce résulte de l'action du chlorure de zinc sur le dinitrométhylate précédent. Celui-ci se convertit par double décomposition en un dichlorométhylate, lequel se combine au chlorure de zinc pour former le vert lumière.

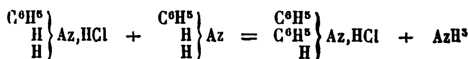


Dichlorométhylate de triméthylrosaniline et chlorure de zinc (vert lumière).

DIPHÉNYLAMINE.



Ce corps dérive de l'ammoniaque par la substitution de deux groupes phényliques à deux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque. Il prend naissance dans diverses réactions, dont la plus intéressante a été découverte par MM. Girard et de Laire. Elle consiste à chauffer à 250° le chlorhydrate d'aniline avec de l'aniline. Il se dégage de l'ammoniaque et il se forme du chlorhydrate de diphénylamine.



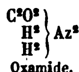
Isolée de son chlorhydrate, la diphénylamine se présente sous forme de cristaux fusibles à 54°. Elle bout à 310°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine, le pétrole. Son odeur rappelle celle de l'essence de rose.

Chauffée avec un mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique, elle donne une splendide couleur bleue, soluble dans l'eau, et qui est connue sous le nom de *bleu de diphénylamine*. (Girard et de Laire.)

ANILIDES.

Les sels d'aniline peuvent perdre, par l'action de la chaleur, les éléments de l'eau pour former des composés analogues aux amides

que Gerhardt a désignés sous le nom d'*anilides*. Qu'on chauffe de l'oxalate d'aniline, il se formera de l'oxanilide qui n'est autre chose que de l'oxamide, dans laquelle deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par 2 groupes phényliques (C^6H^5).


Oxamide.


Phényloxamide (oxanilide).


Acétamide.


Phénylacétamide (acétanilide).

OXYPHÉNOLS.



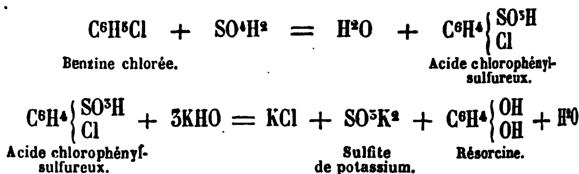
On connaît trois corps isomériques qui présentent la composition $C^6H^6O^2 = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ et qui dérivent par conséquent de la benzine par la substitution de deux groupes oxhydryle à deux atomes d'hydrogène. Ces trois corps sont l'oxyphénol ou pyrocatéchine, la résorcine et l'hydroquinone.

Pyrocatéchine. — Elle est ainsi nommée parce qu'on l'a obtenue d'abord par la distillation sèche du cachou. Elle se produit aussi lorsqu'on soumet à la même opération la gomme kino et diverses espèces de tannins colorant les sels ferriques en vert (p. 613). La pyrocatéchine est un corps solide, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther et qui se dépose de sa solution aqueuse en prismes rectangulaires appartenant au système orthorhombique. Elle fond à 111°,8 et se sublime au-dessus de cette température en lames brillantes et incolores. Elle bout entre 240° et 245°. Son odeur est forte et excite l'éternuement. Elle possède un caractère acide, comme le phénol lui-même. Elle se dissout dans les alcalis et dans les carbonates alcalins. Exposées à l'air, ces solutions se colorent d'abord en vert, puis en brun et en noir. Avec le le chlorure ferrique, la solution aqueuse de pyrocatéchine donne une coloration vert foncé qui passe au rouge foncé par l'addition d'un alcali.

Résorcine. — Ce corps, qui est l'homologue de l'orcine $C^7H^8O^2$, se forme lorsqu'on fond avec de la potasse caustique un certain

nombre de gommes résines telles que le galbanum, l'asa fœtida, la gomme ammoniaque, le sagapenum, etc. (Hlasiwetz et Barth.) On l'extrait de la masse fondue en dissolvant celle-ci dans l'eau, sursaturant par l'acide sulfurique, filtrant et agitant la solution filtrée avec de l'éther qui dissout la résorcine. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, on obtient un résidu qu'on distille : la résorcine passe et se solidifie en cristaux rayonnés.

MM. Oppenheim et Vogt ont préparé la résorcine en fondant avec la potasse caustique l'acide chlorophénylsulfureux. Ce dernier se forme lorsqu'on traite la benzine chlorée par l'acide sulfurique.



$$C^6H^5Cl + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^3H\\Cl\end{matrix}\right.$$

Benzine chlorée. Acide chlorophénylsulfureux.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^3H\\Cl\end{matrix}\right. + 3KHO = KCl + SO^3K^2 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + H^2O$$

Acide chlorophénylsulfureux. Sulfite de potassium. Résorcine.

La résorcine forme des cristaux prismatiques ou tabulaires incolores. Elle fond à 110°; elle bout à 270°. Elle est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Nous décrivons ci-après l'hydroquinone qui est isomérique avec les deux corps précédents.

QUINONE ET HYDROQUINONE.

Quinone. — $C^6H^4O^2$. Ce corps remarquable découvert par Woskresensky est un produit d'oxydation de l'acide quinique qui existe dans les écorces de quinquina (page 664). Pour l'obtenir, on distille cet acide avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. La masse se boursoufle et il se dégage des vapeurs de quinone qui se condensent dans le récipient en aiguilles brillantes d'un jaune doré. On les comprime entre des doubles de papier et on les purifie par sublimation.

La quinone cristallise en longues aiguilles brillantes, transparentes, d'un jaune d'or. Elle est très-soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 115°,7 en un liquide jaune qui se solidifie à 115°,2 en une masse cristalline. Elle se sublime, à la température ordinaire, en émettant des vapeurs piquantes qui provoquent le larmoiement.

Le chlore la convertit en un dérivé trichloré $C^6HCl^3O^2$ cristallisable. n petits prismes jaunes, fusibles de 164° à 166°. Traitée par un ıélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique la quione se convertit en un dérivé tétrachloré $C^6Cl^4O^2$, la tétrachloroıinone qui est plus connue sous le nom de *chloranile*. Ce nom lui été donné par Erdmann qui avait d'abord obtenu ce corps en faint réagir le chlore sur l'indigo (dont le nom portugais est *anil*). même corps se forme par l'action d'un mélange de chlorate de tassium et d'acide chlorhydrique sur une foule de composés aroatiques, tels que le phénol, l'acide picrique, la salicine, l'acide licylique, l'isatine, etc. La quinone tétrachlorée est en paillettes ın jaune pâle, douées d'un éclat métallique et nacré. Chauffée douıment, elle se sublime sans fondre et sans laisser de résidu. Insoble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid, elle se ssout dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement paillettes d'un jaune d'or.

Hydroquinone $C^6H^6O^2$. — Ce corps se forme par l'action des ents réducteurs, tels que l'hydrogène naissant, l'acide iodhyique ou l'acide sulfureux sur la quinone.



$$C^6H^4O^2 + H^2 = C^6H^6O^2$$

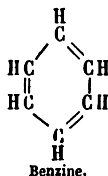
M. Woehler, qui l'a découvert, l'a signalé aussi parmi les produits la distillation sèche de l'acide quinique.

L'hydroquinone cristallise en beaux prismes orthorhombiques ansparents et incolores. Elle est sans odeur, d'une saveur douâtre. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond 177°,5 et se solidifie à 165°. Chauffée doucement, elle se sublime ı lames brillantes, semblables à celles de l'acide benzoïque suimé. Chauffée brusquement, elle se décompose en partie. Lorsqu'on rige sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge faible elle se inde en quinone et en hydrogène. Divers agents oxydants, tels que chlore, le chlorure ferrique, l'acide azotique, l'azotate d'argent, bichromate de potassium, la convertisent en une magnifique subance qui se dépose en aiguilles vertes douées de reflets métalliques. est la *quinhydrone* ou *hydroquinone verte* $C^{12}H^{10}O^4$, combinaison quinone et d'hydroquinone.

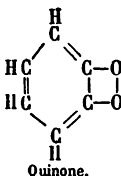
Constitution de la quinone et de l'hydroquinone. — . Graebe rattache ces corps à la benzine. Le premier en dériverait ır la substitution de deux atomes d'oxygène à deux atomes d'hy-

drogène ; mais comme ces deux atomes d'oxygène représentent quatre atomicités, dont deux seulement sont employées pour remplacer H^2 dans la benzine, les deux autres servent à river l'un à l'autre les deux atomes d'oxygène. Le couple $(\overset{..}{O}-\overset{..}{O})''$ peut jouer, de fait, le rôle d'un groupe diatomique. Dans la formation de l'hydroquinone, ces atomes d'oxygène se séparent, et chacun d'eux, fixant un atome d'hydrogène, il se forme deux groupes oxhydryle qui se substituent chacun à un atome d'hydrogène de la benzine.

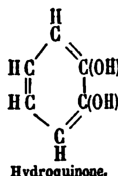
Les formules suivantes expriment ces relations :

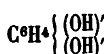

Benzine.




Quinone.




Hydroquinone.

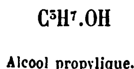


Des corps analogues à la quinone et à l'hydroquinone ont été obtenus avec la naphtaline et avec l'anthracène.

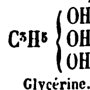
PHLOROGLUCINE.

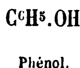


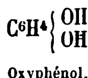
La phloroglucine et son isomère l'acide pyrogallique représentent des dioxyphénols ou encore de la benzine dans lesquels trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois groupes oxhydryle (page 616). Entre la phloroglucine, l'oxyphénol et le phénol il existe les mêmes relations qu'entre la glycérine, le propylglycol et l'alcool propylique.

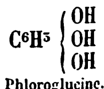

Alcool propylique.


Propylglycol.


Glycérine.


Phénol.


Oxyphénol.


Phloroglucine.

La phloroglucine a été découverte par M. Hlasiwetz qui l'a obtenue en chauffant la phlorétine (page 612), avec une solution très-con-

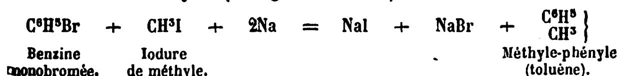
ɔtrée de potasse. Elle se forme encore dans une foule d'autres ıctions, notamment lorsqu'on fond avec de la potasse caustique gomme kino, la gomme-gutte, le sang-dragon.

La phloroglucine cristallise en prismes rhomboïdaux durs, d'une ʳeur très-sucrée. Elle est fort soluble dans l'eau, l'alcool et ther. Sa solution aqueuse est neutre. La solution éthérée, évapo-ɛ sur le porte-objet du microscope, laisse des prismes enchevê-s et des formes dendritiques très-caractéristiques.

Les cristaux déposés de la solution éthérée sont anhydres, ceux i se forment dans l'eau renferment deux molécules d'eau de cris-lisation, qu'ils perdent à 100°. Desséchés, les cristaux fondent 220°.

TOLUÈNE ET DÉRIVÉS.

Les corps que nous allons étudier maintenant se rattachent à un drocarbure qui est l'homologue de la benzine, savoir, le *toluène*. t hydrocarbure a été découvert en 1837 par Pelletier et Walter. H. Deville l'a obtenu en distillant le baume de Tolu : de là son m. Le toluène existe dans le goudron de houille et peut en être ɔaré, comme la benzine, par distillation fractionnée. Il bout l 11°. C'est du *méthyle-phényle*, et on a pu le former par synthèse chauffant avec du sodium un mélange de benzine monobromée d'iodure de méthyle. (Fittig et Tollens.)



$$C^6H^5Br + CH^3I + 2Na = NaI + NaBr + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}$$

Benzine monobromée. — Iodure de méthyle. — Méthyle-phényle (toluène).

Le chlore convertit le toluène en produits de substitution dont les ıs importants sont le *chlorure de benzyle* et le *toluène monochloré* *ılorure de crésyle*), qui renferment tous deux C^7H^7Cl. Le premier forme lorsqu'on dirige un courant de chlore dans la vapeur du .uène *en ébullition*. L'autre prend naissance lorsqu'on fait passer gaz dans du toluène *froid*.

L'acide azotique monohydraté convertit le toluène en *nitrotoluène* $H^7(AzO^2)$ ou en *dinitrotoluène* $C^7H^6(AzO^2)^2$, suivant la durée de la action. Le nitrotoluène qui correspond à la nitrobenzine (p, 626) t un liquide incolore doué d'une odeur d'amandes amères. Il bout 230°.

Au toluène $\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ se rattachent les corps suivants :

$\begin{matrix} C^6H^4Cl \\ \vert \\ CH^3 \end{matrix}$ Toluène monochloré.	$\begin{matrix} C^6H^4(AzH^2) \\ \vert \\ CH^3 \end{matrix}$ Toluidine.	$\begin{matrix} C^6H^4(OH) \\ \vert \\ CH^3 \end{matrix}$ Crésylol.	»	$\begin{matrix} C^6H^4(OH) \\ \vert \\ COH \end{matrix}$ Hydrure de salicyle.	$\begin{matrix} C^6H^4(OH) \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$ Acide salicylique.
$\begin{matrix} C^6H^5 \\ \vert \\ CH^2Cl \end{matrix}$ Chlorure de benzyle.	$\begin{matrix} C^6H^5 \\ \vert \\ CH^2(AzH^2) \end{matrix}$ Benzylamine.	$\begin{matrix} C^6H^5 \\ \vert \\ CH^2(OH) \end{matrix}$ Alcool benzylique.	$\begin{matrix} C^6H^5 \\ \vert \\ COH \end{matrix}$ Aldéhyde benzoïque.	$\begin{matrix} C^6H^5 \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$ Acide benzoïque.	» »

L'orcine $\begin{matrix} C^6H^3(OH)^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ est au crésylol ce que l'oxyphénol est au phénol (p. 616).

Parmi ces composés, ceux qui sont placés dans la même colonne verticale sont isomériques. Et l'on voit que ces isoméries sont interprétées par les formules mêmes par lesquelles nous exprimons la constitution de ces corps, et qui montrent le groupement différent des atomes.

Mais nous devons ajouter qu'indépendamment de ces isoméries, il en existe d'autres sur lesquelles nous ne pouvons pas insister ici, mais dont le principe a été indiqué (p. 617). L'isomérie des crésylols solide et liquides, de la toluidine et de la pseudotoluidine, rentre dans cet ordre de faits.

CRÉSYLOLS.



C^7H^8O

Il en existe trois, un solide et deux liquides. On peut les former artificiellement en traitant le toluène par l'acide sulfurique, selon le procédé décrit page 627. (Ad. Wurtz.)

Le crésylol liquide découvert par Fairlie et retiré par Duclos du goudron de bois, est un liquide incolore doué d'une forte odeur de phénol. Il bout à 189-190°.

Le crésylol solide est un corps blanc cristallin, doué d'une odeur très-analogue à celle du phénol. Point de fusion 34°,5; point d'ébullition 201°.

Le second crésylol liquide a été désigné par le nom d'*orthocrésylol*.

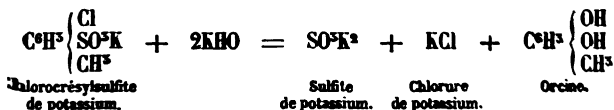
ORCINE.

$C^7H^8O^2$

Ce corps est un oxyphénol (page 617). Il a été découvert par Robiquet en 1829. On l'obtient en même temps que l'érythrite, en décomposant l'érythrine par la chaux éteinte, à 150°. (Voir page 588.) L'orcine se dépose la première en beaux cristaux, de la solution qui renferme les deux substances. On la purifie par une nouvelle cristallisation. Elle forme des prismes hexagonaux incolores qui renferment 1 molécule d'eau de cristallisation. Elle fond à 58° en perdant cette eau. L'orcine anhydre bout à 290°.

Les cristaux d'orcine se colorent en rose à l'air. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse d'orcine et qu'on abandonne la liqueur à l'air, elle attire l'oxygène et se colore en violet, puis en brun. Il se forme un corps azoté qu'on a désigné sous le nom *d'orcéine* et qui constitue le principe colorant des orseilles du commerce.

On a réalisé la synthèse de l'orcine en faisant agir la potasse en fusion sur l'acide sulfoconjugué du toluène chloré (chlorure de crésyle $C^6H^4Cl.CH^3$). Le chlore et le groupe SO^3H de ce composé sont remplacés par deux groupes OH. (Vogt et Henninger.)



$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}Cl\\SO^3K\\CH^3\end{matrix}\right. + 2KHO = SO^3K^2 + KCl + C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Chlorocrésylsulfite de potassium. — Sulfite de potassium. — Chlorure de potassium. — Orcine.

TOLUIDINE.

C^7H^9Az

MM. Hofmann et Muspratt ont obtenu ce corps en 1848, en réduisant le nitrotoluène par le sulfhydrate d'ammonium. Cette réduction peut s'accomplir aussi par le fer et l'acide acétique, ou l'étain et l'acide chlorhydrique (voir page 626).



$$C^7H^7(AzO^2) + 3H^2 = C^7H^7(AzH^2) + 2H^2O$$

Nitrotoluène. — Toluidine.

La toluidine est solide, plus dense que l'eau. Elle cristallise de sa solution dans l'alcool faible, sous forme de larges lames. Elle

fond à 40° et bout à 198°. Elle est presque insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La toluidine existe presque toujours à l'état de mélange dans l'aniline du commerce. Elle joue un rôle important et nécessaire dans la préparation de certaines couleurs d'aniline (p. 630).

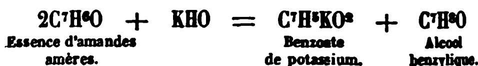
On connait deux isomères de la toluidine : la plus connue est la pseudotoluidine liquide découverte par M. Rosenstiehl.

ALCOOL BENZYLIQUE.



C^7H^8O

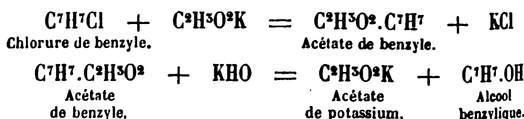
M. Cannizzaro l'a obtenu en faisant chauffer l'essence d'amandes amères avec une solution alcoolique de potasse.



$$2C^7H^6O + KHO = C^7H^5KO^2 + C^7H^8O$$

Essence d'amandes amères. — Benzoate de potassium. — Alcool benzylique.

On peut convertir le toluène en alcool benzylique. Pour cela on le fait bouillir dans un courant de chlore : il se forme du chlorure de benzyle C^7H^7Cl (*). On convertit ce chlorure en alcool benzylique, en le faisant chauffer avec de l'acétate de potassium et en décomposant ensuite par la potasse l'acétate de benzyle ainsi formé :



$$C^7H^7Cl + C^2H^3O^2K = C^2H^3O^2.C^7H^7 + KCl$$

Chlorure de benzyle. — Acétate de benzyle.

$$C^7H^7.C^2H^3O^2 + KHO = C^2H^3O^2K + C^7H^7.OH$$

Acétate de benzyle. — Acétate de potassium. — Alcool benzylique.

L'alcool benzylique ou hydrate de benzyle est un liquide oléagineux, incolore, doué d'une odeur faible, mais agréable. Point d'ébullition 207°. Densité à 0° = 1,0628.

Chauffé avec de l'acide azotique, l'acool benzylique se convertit en aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères) :



$$C^7H^8O + O = H^2O + C^7H^6O$$

L'acide chromique le convertit en acide benzoïque.



$$C^7H^8O + O^2 = H^2O + C^7H^6O^2$$

Il existe entre l'alcool benzylique, l'aldéhyde benzoïque et l'acide

(*) Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du toluène froid, ce n'est pas du chlorure de benzyle qui se forme, mais du toluène monochloré (page 538).

ïque les mêmes relations qu'entre l'alcool, l'aldéhyde et l'acide ue.

C^2H^6O	alcool.	C^7H^8O	alcool benzylique.
C^2H^4O	aldéhyde.	C^7H^6O	aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères).
$C^2H^4O^2$	acide acétique.	$C^7H^6O^2$	acide benzoïque.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

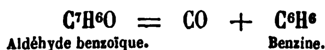
(HYDRURE DE BENZOYLE.)

C^7H^6O

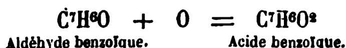
corps existe dans l'huile essentielle d'amandes amères, où il iélangé avec de l'acide cyanhydrique, formé comme lui par on de l'eau et de l'émulsine sur l'amygdaline (p. 610).

ldéhyde benzoïque ou hydrure de benzoyle est un liquide inco- ortement réfringent, doué d'une odeur agréable et d'une sa- mordicante et aromatique. Elle bout à 179°,5.

squ'on dirige sa vapeur à travers un tube de porcelaine rem- pierre ponce et chauffé au rouge, l'aldéhyde benzoïque se dé- e en oxyde de carbone et en benzine.



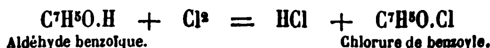
osée à l'air et à la lumière, elle absorbe de l'oxygène et se rtit en acide benzoïque.



s l'influence de l'hydrogène naissant, dégagé par l'action de ur l'amalgame de sodium, l'aldéhyde benzoïque se convertit ool benzylique. (Friedel.)

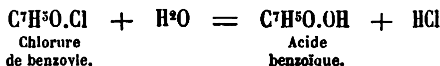


chlore ou le brome convertissent l'aldéhyde benzoïque en chlo- u en bromure de benzoyle.



e réaction a fait envisager l'aldéhyde benzoïque comı du radical benzoyle (C^7H^5O).

Chlorure de benzoyle. — Ce corps se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque ou sur un benzoate sec. C'est un liquide incolore, fortement réfringent, doué d'une odeur particulière irritante. L'eau le décompose en acide benzoïque et en acide chlorhydrique.



$$C^7H^5O.Cl + H^2O = C^7H^5O.OH + HCl$$

Chlorure de benzoyle. — Acide benzoïque.

Sous l'influence de l'ammoniaque, il se convertit en benzamide.



$$C^7H^5O.Cl + AzH^3 = C^7H^5O.AzH^2 + HCl$$

Chlorure de benzoyle. — Benzamide.

Le chlorure de benzoyle peut échanger son chlore contre d'autres éléments. Lorsqu'on le distille sur de l'iodure de potassium, il se forme du chlorure de potassium et de l'iodure de benzoyle. MM. Liebig et Wœhler, qui ont découvert ces réactions importantes, ont préparé de même, par double décomposition, le sulfure de benzoyle, le cyanure de benzoyle. Ces expériences sont célèbres : elles forment le point de départ de la *théorie du benzoyle* qui marque un progrès important dans le développement de la théorie des radicaux. Les formules suivantes indiquent les principales combinaisons du benzoyle.

$C^7H^5O.H$	hydrure de benzoyle.
$C^7H^5O.Cl$	chlorure de benzoyle.
$C^7H^5O.I$	iodure de benzoyle.
$(C^7H^5O)^2S$	sulfure de benzoyle.
$C^7H^5O.OH$	acide benzoïque (hydrate de benzoyle).
$C^7H^5O.AzH^2$	benzamide.

ACIDE BENZOÏQUE.

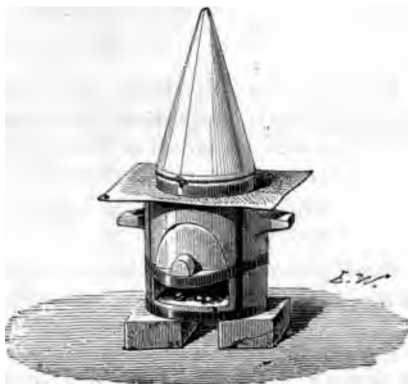


$$C^7H^6O^2$$

Préparation. — On peut retirer cet acide du benjoin. Pour cela on place cette résine dans une terrine plate sur laquelle on tend une feuille de papier à filtrer qu'on colle sur les bords (*fig.* 151).

Ce diaphragme sert de base à un cône en carton, dont l'ouverture est fixée aux bords de la terrine. On place celle-ci sur une plaque de tôle recouverte d'un peu de sable et on l'expose, pendant trois ou quatre heures, à un feu de charbon modéré. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et l'on trouve, soit sur le diaphragme

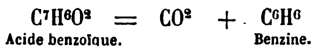
sur la paroi du cône, l'acide benzoïque sous la forme de flo-
s cristallins, lé-
; et brillants.


.Fig. 131.

n peut aussi faire
rer le benjoin en
dre avec un lait
chaux, ajouter de
ı, au bout de vingt-
tre heures, porter
bullition et filtrer.
ide chlorhydrique
cipite l'acide ben-
ue de la liqueur
ée qui renferme
benzoate calcique.
n Allemagne, on
pare de grandes
ntités d'acide benzoïque en faisant bouillir l'urine concentrée de
val ou de vache avec de l'acide chlorhydrique. L'acide hippu-
ıe que ces urines renferment se dédouble, dans ces conditions,
acide benzoïque et en glycocolle (p. 644). L'acide benzoïque cris-
ise par le refroidissement. On le purifie par sublimation.

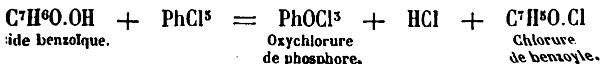
Propriétés. — On l'obtient ainsi en aiguilles ou en lames minces
brillantes. Son odeur est aromatique; sa saveur faiblement acide.
ond à 121°. Il bout à 250°.

l se dissout dans 607 parties d'eau à 0° et dans environ 12 par-
; d'eau bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement.
squ'on le fait bouillir avec une quantité d'eau insuffisante pour
lissoudre, il fond. Il se volatilise avec la vapeur d'eau. Il se dis-
t aisément dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on dirige sa va-
r sur la pierre ponce chauffée au rouge dans un tube de porce-
ıe, il se dédouble en acide carbonique et en benzine.



$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} = CO^2 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

hauffé avec du perchlorure de phosphore, il donne du chlorure
benzoyle.

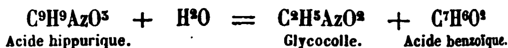


$$\underset{\text{ide benzoïque.}}{C^7H^6O.OH} + PhCl^5 = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3} + HCl + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl}$$

ACIDE HIPPURIQUE.


$C^9H^9AzO^3$

Parmi les dérivés benzoïques, un des plus importants est l'acide hippurique. Ses relations avec la série benzoïque sont dévoilées par le dédoublement que lui fait éprouver l'acide chlorhydrique bouillant, en acide benzoïque et en glycocolle (p. 566).



$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^9H^9AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2}$$

Rouelle, Fourcroy et Vauquelin avaient rencontré cet acide dans l'urine de cheval, mais l'avaient confondu avec l'acide benzoïque. M. Liebig en reconnut la véritable nature en 1830.

M. Dessaignes est parvenu à faire la synthèse de l'acide hippurique en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la combinaison zincique du glycocolle :



$$\underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl} = \underset{\text{Acide hippurique.}}{C^2H^4(C^7H^5O)AzO^2} + HCl$$

On retire l'acide hippurique de l'urine de cheval ou de vache, en mêlant cette urine avec 2 à 3 fois son volume d'acide chlorhydrique concentré. L'acide hippurique s'en dépose en cristaux colorés.

Convenablement purifié, il cristallise en longs prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, il se décompose et donne un sublimé d'acide benzoïque. En même temps il passe une certaine quantité d'un corps oléagineux doué d'une odeur agréable. C'est le cyanure de phényle ou benzonitrile $CAz.C^6H^5$.

HYDRURE DE SALICYLE.


$C^7H^6O^2$

Ce corps, qui est isomérique avec l'acide benzoïque, existe tout formé dans l'huile essentielle de reine des prés (*Spiræa ulmaria*). Piria l'a obtenu en oxydant la salicine par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (p. 611).

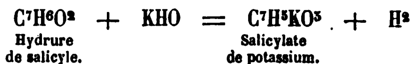
C'est un liquide incolore fortement réfringent. Il bout à 196°,5. densité à 13°,5 est égale à 1,173. Son odeur est agréable, sa

brûlante. Il est assez soluble dans l'eau et se dissout en toutes tions dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une réaction Il colore le perchlorure de fer en violet. Les réactifs oxydants ertissent en acide salicylique.



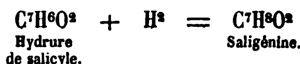
$$C^7H^6O^2 + O = C^7H^6O^3$$

l'action de la potasse fondante il se transforme de même en alicylique avec dégagement d'hydrogène.



$$\underset{\text{Hydrure de salicyle.}}{C^7H^6O^2} + KHO = \underset{\text{Salicylate de potassium.}}{C^7H^5KO^3} + H^2$$

nis à l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau, il fixe H^2 onvertit en *saligénine*. (Reinecke et Beilstein.)



$$\underset{\text{Hydrure de salicyle.}}{C^7H^6O^2} + H^2 = \underset{\text{Saligénine.}}{C^7H^8O^2}$$

ernier corps se forme, d'après Piria, par le dédoublement de ine, sous l'influence des ferments et des acides (page 611). Il ise en tables douées d'un éclat nacré ou en petites aiguilles tes.

ACIDE SALICYLIQUE.



$$C^7H^6O^3$$

e de formation et préparation. — Ce corps a été décour Piria qui l'a obtenu en 1839 en fondant l'hydrure de salic de la potasse caustique.



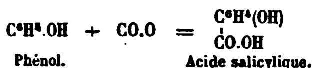
$$\underset{\text{Hydrure de salicyle.}}{C^7H^6O^2} + KHO = \underset{\text{Salicylate de potassium.}}{C^7H^5KO^3} + H^2$$

ence de reine des prés le renferme tout formé en même que l'hydrure de salicyle. L'huile essentielle de *Gaultheria bens* est du salicylate de méthyle (Cahours), c'est-à-dire de salicylique dont l'atome d'hydrogène basique a été remar du méthyle.

répare ordinairement l'acide salicylique en faisant bouillir ile de Gaultheria avec de la potasse caustique, aussi longqu'il se dégage de l'esprit de bois. Il se forme du salicylate de um qu'on décompose par un excès d'acide chlorhydrique.

L'acide salicylique se sépare. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

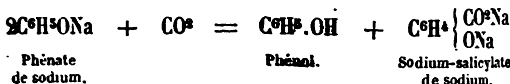
MM. Kolbe et Lautemann ont formé l'acide salicylique par synthèse, en dirigeant un courant de gaz carbonique à travers du phénol dans lequel ils faisaient dissoudre, en même temps, du sodium. Il s'est formé du salicylate de sodium.



$$C^6H^5.OH + CO.O = \begin{matrix} C^6H^4(OH) \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Phénol. Acide salicylique.

Ce procédé de synthèse a été récemment modifié par M. Kolbe. Il suffit pour donner naissance à de l'acide salicylique de traiter le phénate de sodium par un courant de gaz carbonique sec, à une température de 170 à 180°. Le produit de la réaction, débarrassé de l'excès de phénol par la distillation, constitue le salicylate disodique.



$$2C^6H^5ONa + CO^2 = C^6H^5.OH + C^6H^4\left\{\begin{matrix} CO^2Na \\ ONa \end{matrix}\right.$$

Phénate de sodium. Phénol. Sodium-salicylate de sodium.

On reprend le tout par de l'eau et on traite la solution par l'acide chlorhydrique, qui met l'acide salicylique en liberté.

Ce procédé permet d'obtenir rapidement et économiquement de grandes quantités d'acide salicylique.

Propriétés. — L'acide salicylique cristallise de sa solution alcoolique en gros prismes quadrilatères. Il se dépose de l'eau en longues aiguilles. Il fond à 159°. Distillé rapidement avec de la pierre ponce, il se dédouble en gaz carbonique et en phénol.



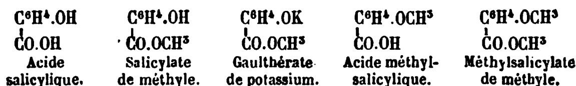
$$C^7H^6O^3 = CO^2 + C^6H^6O$$

L'acide salicylique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau le dissout à peine à froid, assez abondamment à l'ébullition. Sa solution aqueuse colore les sels ferriques en violet foncé.

L'acide salicylique possède les propriétés antiseptiques du phénol, sans présenter, au point de vue de l'odeur et de la causticité, les inconvénients de ce dernier.

Salicylate de méthyle $C^7H^5(CH^3)O^3$. — M. Cahours a reconnu que l'huile de *Gaultheria*, connue sous le nom d'essence de Win-

green est le salicylate de méthyle. Purifié, ce corps se présente s forme d'une huile incolore douée d'une odeur agréable. Il it à 223°,7. Sa densité à 0° est égale 1.1969. Il possède, comme phénols, le caractère d'un acide faible. Lorsqu'on ajoute à du cylate de méthyle une solution concentrée de potasse, on obit un précipité de gaulthérate d potassium. M. Cahours a signalé istence d'un isomère du salicylate de méthyle. C'est l'acide mélsalicylique. Les formules suivantes indiquent la constitution de corps.



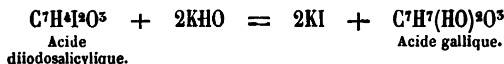
$C^6H^4.OH$	$C^6H^4.OH$	$C^6H^4.OK$	$C^6H^4.OCH^3$	$C^6H^4.OCH^3$
$CO.OH$	$CO.OCH^3$	$CO.OCH^3$	$CO.OH$	$CO.OCH^3$
Acide salicylique.	Salicylate de méthyle.	Gaulthérate de potassium.	Acide méthylsalicylique.	Méthylsalicylate de méthyle.

ACIDE GALLIQUE.



$C^7H^6O^5$

Cet acide offre des relations étroites avec l'acide salicylique. C'est l'acide dioxysalicylique. M. Lautemann l'a obtenu en traitant ide diiodosalicylique par les alcalis.



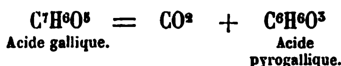
$$C^7H^4I^2O^3 + 2KHO = 2KI + C^7H^7(HO)^2O^3$$

Acide diiodosalicylique. — Acide gallique.

ous savons d'ailleurs que l'acide gallique est un produit de déblement de l'acide tannique (p. 613). Pour le préparer, on expose iir des noix de galle, grossièrement pulvérisées et humectées, en nt soin de renouveler l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Au t de deux à trois mois, on sépare de la masse, par une forte ipression, un liquide noir, et l'on épuise le résidu solide par l'eau illante. L'acide gallique cristallise par le refroidissement de la ieur filtrée. On le purifie par de nouvelles cristallisations dans u bouillante.

'acide gallique forme de longues aiguilles soyeuses, qui rennent une molécule d'eau de cristallisation. Il est sans odeur. Sa eur est astringente et légèrement acide. Chauffé à 100°, il perd eau de cristallisation. A une température plus élevée, il perd gaz carbonique et se convertit en un corps qui se sublime en la-

melles d'un blanc éclatant. C'est l'acide pyrogallique qu'on emploie en photographie.



$$C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^6O^3$$

Acide gallique. Acide pyrogallique.

L'acide gallique se dissout dans 100 parties d'eau froide, dans 3 parties d'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Sa solution, exposée au contact de l'air, absorbe peu à peu l'oxygène; en même temps elle se colore et dégage du gaz carbonique.

Expérience. Dans une éprouvette remplie de mercure et purgée de bulles d'air, je fais passer d'abord une solution récemment bouillie d'acide gallique, puis de l'eau de baryte privée d'air. Il se forme un précipité blanc, qui passe immédiatement au bleu si je fais passer quelques bulles d'oxygène. Ce changement de couleur est l'indice d'une oxydation, favorisée, dans ce cas, par la présence de l'alcali.

INDIGO.

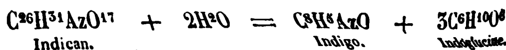


C^8H^5AzO

On le retire de différentes espèces de plantes appartenant au genre *Indigofera*. Le pastel (*Isatis tinctoria*) fournit de même une matière colorante identique avec l'indigo.

Dans l'Inde on prépare l'indigo en faisant macérer les tiges et les feuilles des Indigofera, recueillies à l'époque de la floraison, avec de l'eau, dans des cuves où on les abandonne à la fermentation. Au bout de 12 à 15 heures, on introduit le liquide dans d'autres cuves et l'on agite vivement au contact de l'air, opération qui donne lieu à la formation d'un précipité bleu. On soutire alors la liqueur brune et l'on fait bouillir le dépôt dans des chaudières de cuivre; on l'exprime ensuite dans des toiles, on le divise en morceaux cubiques et on le fait sécher. C'est sous cette forme que l'indigo est livré au commerce.

L'indigo n'est pas contenu tout formé dans les plantes qui servent à son extraction. M. Schunck admet que celles-ci renferment une substance voisine des glucosides, l'*indican*, qui se dédoublerait par la fermentation en indigo et en *indoglucine*.



$$C^{26}H^{31}AzO^{17} + 2H^2O = C^8H^5AzO + 3C^6H^{10}O^6$$

Indican. Indigo. Indoglucine.

On a rencontré l'indican dans les urines humaines.

L'indigo du commerce renferme de 50 à 90 pour 100 de matière colorante. Il se présente sous forme de morceaux généralement irréguliers, quelquefois cubiques, dont la nuance varie du bleu violet au bleu noirâtre. Le plus estimé présente de brillants reflets cuivrés.

L'indigo pur prend le nom d'indigotine. On peut l'obtenir en chauffant l'indigo du commerce dans un courant d'hydrogène, ou en le sublimant par petites portions entre deux verres de montre. (Chevreul.) Il se présente alors sous forme de prismes orthorhombiques à 4 ou à 6 faces.

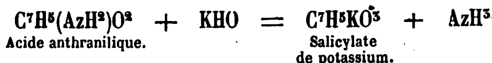
L'indigotine est insoluble dans l'eau, dans l'alcool froid et dans l'éther. L'alcool et l'essence de térébenthine bouillante en dissolvent de petites quantités.

L'acide sulfurique concentré et mieux encore l'acide sulfurique fumant dissolvent l'indigo à 50 ou 60°, avec une belle couleur bleue et avec formation de deux acides, qu'on nomme *sulfindigotique* C^8H^4AzO,SO^3H et *sulfopurpurique* $C^{16}H^9Az^2O^2,SO^3H$. La solution d'indigo dans l'acide sulfurique sert en teinture. On la prépare en faisant dissoudre l'indigo, à chaud, dans un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique ordinaire.

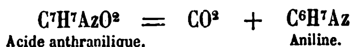
La solution bleue qu'on obtient ainsi porte le nom de ***sulfate d'indigo***, ***bleu de Saxe*** ou ***bleu de composition***.

L'acide azotique étendu et bouillant convertit l'indigo en isatine. L'acide concentré le transforme d'abord en acide nitrosalicylique $C^7H^5(AzO^2)O^3$ puis en acide picrique.

Lorsqu'on le fond avec de la potasse caustique, l'indigo se convertit en *acide anthranilique* $C^7H^5(AzH^2)O^2$ ou en acide salicylique qui se forme aux dépens de l'acide anthranilique.



Lorsqu'on distille l'indigo avec de la potasse, il passe de l'aniline, formée probablement aux dépens de l'acide anthranilique qui a d'abord pris naissance.



Indigo blanc $C^{16}H^{12}Az^2O^2$. — Cette substance qui a été découverte par M. Chevreul, en 1812, résulte de l'action de l'hydrogène

naissant sur l'indigo. Elle prend naissance lorsqu'on soumet cette substance à l'action des lessives alcalines en présence de matières réductrices, telles que les acides sulfureux et phosphoreux, l'hydrogène sulfuré, le fer, le zinc, les hydrates ferreux et stanneux.



$$2C^8H^5AzO + H^2 = C^{16}H^{12}Az^2O^2$$

On prépare ordinairement l'indigo blanc, en plaçant dans un vase un mélange d'indigo, de sulfate ferreux, de chaux éteinte et d'eau chaude. Le vase, exactement rempli et hermétiquement bouché étant abandonné pendant deux jours, on obtient une solution alcaline, claire, qu'on décante et qu'on sursature par l'acide chlorhydrique, à l'abri du contact de l'air. Il se forme un dépôt d'indigo blanc qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave rapidement à l'eau bouillie et qu'on fait sécher dans le vide.

Le corps ainsi obtenu est d'un blanc sale, sans odeur et sans saveur. Il est insoluble dans l'eau ; il se dissout, avec une couleur jaune dans l'alcool, dans l'éther et dans les lessives alcalines. Au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se convertit en indigo bleu. L'acide azotique opère cette transformation rapidement.

Usages. — L'indigo est d'un grand usage dans la teinture. Le principe de son application est la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc par les agents réducteurs. L'indigo blanc réduit, soluble dans les liqueurs alcalines, se fixe sur la fibre textile et se convertit de nouveau en indigo bleu par l'exposition à l'air. Le mélange indiqué plus haut pour obtenir l'indigo blanc, sulfate ferreux, indigo, chaux et eau est le plus fréquemment employé. Il constitue ce que l'on nomme *cuve au vitriol*.

MM. Schutzenberger et de Lalande ont décrit récemment un procédé de teinture de l'indigo, basé sur l'emploi de l'hydrosulfite de sodium (page 99).

ISATINE.



$C^8H^5AzO^2$

Ce corps a été découvert par Erdmann et Laurent en 1841. C'est le produit de l'oxydation de l'indigo par l'acide azotique faible.



$$C^8H^5AzO + O = C^8H^5AzO^2$$

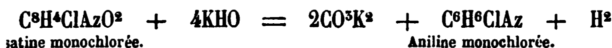
L'isatine pure cristallise tantôt en gros prismes aurore foncé,

ntôten petits prismes d'un jaune rougeâtre et doués d'un vif éclat. le est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, plus soluble ıns l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Distillée avec de la ›tasse, elle donne de l'aniline.



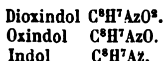
$$\underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} + 4KHO = 2CO^3K^2 + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + H^2$$

Soumise à l'action du chlore l'isatine donne des produits de substitution. Ces derniers se dédoublent sous l'influence de la potasse, ›mme l'isatine elle-même, en donnant des *anilines chlorées*. lofmann.)



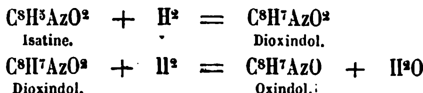
$$\underset{\text{satine monochlorée.}}{C^8H^4ClAzO^2} + 4KHO = 2CO^3K^2 + \underset{\text{Aniline monochlorée.}}{C^6H^6ClAz} + H^2$$

Produits de réduction de l'isatine. — A l'isatine se rattachent quelques produits de réduction très-intéressants et qui ont té étudiés par MM. Knop et Baeyer. Ce sont les corps suivants :



Dioxindol $C^8H^7AzO^2$.
Oxindol C^8H^7AzO.
Indol C^8H^7Az.

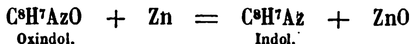
Les deux premiers se forment successivement par l'action de amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'isatine.



$$\underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} + H^2 = \underset{\text{Dioxindol.}}{C^8H^7AzO^2}$$

$$\underset{\text{Dioxindol.}}{C^8H^7AzO^2} + H^2 = \underset{\text{Oxindol.}}{C^8H^7AzO} + H^2O$$

En réduisant l'oxindol par la poudre de zinc à chaud, M. Baeyer obtenu l'indol.



$$\underset{\text{Oxindol.}}{C^8H^7AzO} + Zn = \underset{\text{Indol.}}{C^8H^7Az} + ZnO$$

L'indol est un corps solide cristallisable, fusible à 52°. Il se volatilise avec les vapeurs d'eau. Son odeur rappelle celle de la naphtylamine. Il se dissout facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et éther. Il est doué de propriétés basiques.

NAPHTALINE.



$C^{10}H^8$

Ce corps *important* a été découvert par Garden en 1820, dans le

goudron de houille. Sa composition a été établie par Faraday. Ses propriétés et ses métamorphoses ont été principalement étudiées par Laurent.

La naphtaline est un produit très-fréquent de la distillation sèche des matières organiques : elle se forme surtout en abondance lorsque ces matières ou les produits de leur décomposition sont portés à une température très-élevée. Ainsi il s'en forme de grandes quantités lorsque le goudron est dirigé à travers des tubes incandescents.

On retire la naphtaline du goudron de houille. On la purifie par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation,

Propriétés. — La naphtaline se présente sous forme de tables rhomboïdales lorsqu'elle a été sublimée ; elle se dépose en prismes de sa solution éthérée. Elle fond à 79°,2. Elle bout à 218°. Elle est inflammable et brûle avec une flamme très-fuligineuse. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, très-soluble dans l'éther.

L'acide azotique attaque la naphtaline en formant des dérivés nitrés, parmi lesquels nous signalerons la *nitro-naphtaline* $C^{10}H^7(AzO^2)$ qui cristallise en prismes rhomboïdaux d'un jaune de soufre, fusibles à 43°. Par une longue ébullition avec l'acide azotique, la naphtaline se convertit en acide phtalique, en acide nitrophtalique (page 617) et en acide oxalique.

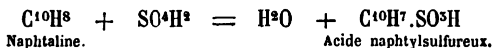
Le chlore et le brome exercent sur la naphtaline une double action : ils s'y combinent directement en formant des chlorures et bromures de naphtaline ; en second lieu, ils engendrent de nombreux produits de substitution qui se combinent généralement avec un excès de chlore ou de brome. Parmi tous ces produits, nous signalerons les suivants :

$C^{10}H^8Cl^2$	dichlorure de naphtaline.	$C^{10}H^7Cl$	naphtaline monochlorée.
$C^{10}H^8Cl^4$	tétrachlorure de naphtaline.	$C^{10}H^6Cl^2$	— dichlorée.
$C^{10}H^6Cl^2Cl^4$	— de dichloronaphtaline.	$C^{10}H^5Cl^3$	— trichlorée.
$C^{10}Cl^8Cl^2$	dichlorure de perchloronaphtaline.	$C^{10}Cl^8$	— perchlorée.

L'acide sulfurique concentré dissout la naphtaline en formant deux acides, savoir :

L'acide naphtylsulfureux	$C^{10}H^7.SO^3H$
L'acide naphtyldisulfureux	$C^{10}H^6\begin{cases}SO^3H\\SO^3H\end{cases}$

La formation du premier de ces acides est interprétée par l'équation suivante :



$$C^{10}H^8 + SO^4H^2 = H^2O + C^{10}H^7.SO^3H$$

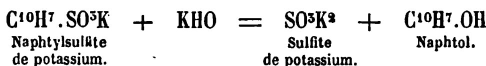
Naphtaline. Acide naphtylsulfureux.

NAPHTOL.



$C^{10}H^7.OH$

Ce corps se prépare artificiellement en traitant la naphtaline par l'acide sulfurique, et soumettant l'acide naphtylsulfureux produit à l'action de la potasse fondante. (Voir page 627.)



$$C^{10}H^7.SO^3K + KHO = SO^3K^2 + C^{10}H^7.OH$$

Naphtylsulfite de potassium. Sulfite de potassium. Naphtol.

Le naphtol se présente sous forme d'aiguilles soyeuses ou de lamelles, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 94°. Sa solution aqueuse forme avec le chlorure de chaux une coloration violette.

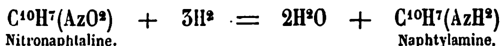
On connaît un isomère du naphtol, le β-naphtol, fusible à 122°.

NAPHTYLAMINE.



$C^{10}H^9Az = C^{10}H^7.AzH^2$

M. Zinin a obtenu cette base en 1842 en réduisant la nitronaphtaline par le sulfhydrate d'ammoniaque qu'on peut remplacer avec avantage par le fer et l'acide acétique (page 629).



$$C^{10}H^7(AzO^2) + 3H^2 = 2H^2O + C^{10}H^7(AzH^2)$$

Nitronaphtaline. Naphtylamine.

La naphtylamine se présente sous forme de fines aiguilles incolores. Elle se sublime à une douce chaleur. Elle fond à 50° et bout sans altération à 300°. Elle est douée d'une odeur fétide. Elle ne possède point une réaction alcaline, bien qu'elle neutralise parfaitement les acides avec lesquels elle forme des sels bien définis et cristallisables. Exposés au contact de l'air, les sels de naphtylamine se colorent en violet, probablement en absorbant de l'oxygène

ANTHRACÈNE.


$C^{14}H^{10}$

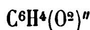
On a rencontré ce carbure d'hydrogène solide parmi les produits les moins volatils de la distillation du goudron. On l'isole par des distillations répétées et on le purifie en le comprimant et en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans la benzine.

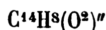
A l'état de pureté, il se présente sous forme de tables rhomboïdales dérivant d'un prisme clinorhombique. Ces cristaux sont incolores et montrent une magnifique fluorescence bleue. (Fritzsche.) Ils fondent à 213°. L'anthracène distille sans altération à 360°.

Lorsqu'on soumet l'anthracène à l'action des réactifs oxydants, tels que l'acide chromique, on le convertit en un corps solide cristallisable en belles aiguilles jaunes, fusible à 273° et qui se laisse sublimer sans altération. C'est l'*anthraquinone* $C^{14}H^{8}O^{2}$, magnifique corps cristallisé en aiguilles jaunes, qui offre avec l'anthracène les mêmes rapports de composition que la quinone avec la benzine. (Voir page 636.)


$C^{6}H^{6}$
Benzine.

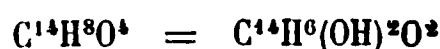

$C^{14}H^{10}$
Anthracène.


$C^{6}H^{4}(O^{2})''$
Quinone.

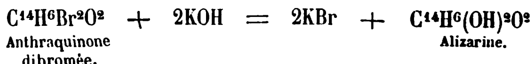

$C^{14}H^{8}(O^{2})''$
Anthraquinone.

En traitant l'anthraquinone par le brome, MM. Græbe et Liebermann l'ont convertie en anthraquinone dibromée $C^{14}H^{6}Br^{2}O^{2}$, corps solide et cristallisable en aiguilles jaunes.

ALIZARINE.

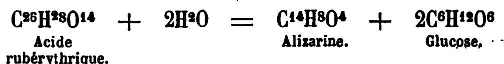

$C^{14}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{6}(OH)^{2}O^{2}$

État naturel et synthèse. — On a nommé ainsi la matière colorante de la garance que Robiquet en a extraite, le premier, à l'état de pureté. MM. Græbe et Liebermann en ont fait récemment la synthèse. Ils l'ont obtenue en chauffant l'anthraquinone dibromée à 200° avec de la potasse caustique :


$$C^{14}H^{6}Br^{2}O^{2} + 2KOH = 2KBr + C^{14}H^{6}(OH)^{2}O^{2}$$
Anthraquinone dibromée. — Alizarine.

Cette réaction, légèrement modifiée, est devenue depuis quelques années la base d'une industrie importante.

L'alizarine n'existe point toute formée dans la garance. Celle-ci renferme un glucoside auquel M. Rochleder a donné le nom d'acide *rubérythrique* et qui se dédouble par l'action des acides en glucose et en alizarine.



$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2H^2O = C^{14}H^8O^4 + 2C^6H^{12}O^6$$

Acide rubérythrique. — Alizarine. — Glucose.

Préparation. — On peut extraire l'alizarine de la garance en faisant bouillir celle-ci avec une solution d'alun. La liqueur filtrée, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, laisse déposer l'alizarine impure sous forme d'un précipité brun rouge, et retient en dissolution une autre matière colorante qu'on désigne sous le nom de *purpurine*.

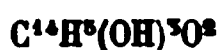
Le précipité d'alizarine est purifié par des lavages à l'acide chlorhydrique faible, et par cristallisation dans l'alcool. Le produit ainsi obtenu est épuisé par une solution bouillante d'alun, qui lui enlève de la purpurine, et finalement dissous dans l'éther qui le laisse déposer en cristaux.

Propriétés. — L'alizarine forme de longs prismes brillants d'un jaune orangé. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout un peu mieux dans l'eau bouillante. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Entre 215 et 225° elle se sublime en longues aiguilles d'un rouge orangé. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge de sang. L'eau la précipite sans altération de cette solution. L'acide azotique étendu et bouillant la convertit en acide oxalique et en acide phtalique. En chauffant au rouge obscur l'alizarine avec de la poudre de zinc on la réduit en anthracène. (Græbe et Liebermann.)

L'alizarine forme des combinaisons avec les bases : elle se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur pourpre, dans les alcalis caustiques en donnant une solution pourpre qui offre des reflets bleus.

Usages. — L'alizarine teint en rouge les étoffes mordancées avec de l'alumine, en violet celles qui sont mordancées avec l'oxyde ferrique. Elle est le principe colorant de la garance et du produit commercial désigné sous le nom de *garancine*. On obtient ce dernier en chauffant la garance en poudre avec de l'acide sulfur[illegible] à 100° et épuisant la masse par l'eau. Le résidu est la garanci[illegible]

PURPURINE.


$C^{14}H^{5}(OH)^{3}O^{2}$

On nomme ainsi une autre matière colorante qu'on peut retirer de la garance et que nous avons mentionnée plus haut. Elle paraît exister dans la garance à l'état de glucoside. Elle se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther avec une couleur rouge.

Elle cristallise du sein de l'alcool faible, en aiguilles orangées qui renferment une molécule d'eau de cristallisation. De l'alcool concentré, elle se dépose en aiguilles rouges anhydres. Lorsqu'on la chauffe, elle fond d'abord et se sublime ensuite en aiguilles rouges.

La purpurine représente une oxyalizarine : de fait on peut l'obtenir en traitant de l'alizarine, en solution dans l'acide sulfurique concentré par un agent oxydant, le peroxyde de manganèse, par exemple. (De Lalande.) Inversement, la purpurine régénère l'alizarine par réduction. (Rosenstiehl.)

ALCALOÏDES

On désigne sous ce nom des substances azotées capables de s'unir aux acides à la façon de l'ammoniaque, et de former avec eux des combinaisons définies qui constituent de véritables sels. Nous savons qu'un très-grand nombre de ces combinaisons ont pu être formées artificiellemenent et se rattachent directement à l'ammoniaque par la substitution de radicaux organiques à l'hydrogène de ce corps. Ce sont les ammoniaques composées (p. 508). La constitution de ces composés est parfaitement connue. Il n'en est pas ainsi des alcaloïdes naturels que l'on a découverts dans un grand nombre de plantes ou de produits végétaux et qui constituent souvent les principes actifs auxquels ces produits doivent leurs propriétés médicinales. Par analogie, on peut supposer que ces corps se rattachent à l'ammoniaque, comme les ammoniaques composées.

Sertürner reconnut en 1806 la nature basique d'un des principes cristallisables de l'opium. Sa découverte demeura inaperçue jusqu'en 1817, où il fit paraître un travail sur la morphine. Parmi les couvertes les plus importantes, dans cet ordre de composés, il

faut citer celles de la strychnine, de la brucine et surtout de la quinine, découvertes que l'on doit à MM. Pelletier et Caventou.

Tous les alcaloïdes renferment de l'azote. On les a partagés en deux classes qui comprennent : la première, les bases liquides et volatiles ; la seconde, les solides. Celles-ci renferment ordinairement de l'oxygène. Les autres n'en contiennent point. Voici une propriété caractéristique des alcaloïdes, qui marque leur analogie avec l'ammoniaque. Leurs chlorhydrates forment avec le chlorure de platine des sels doubles qui sont tantôt insolubles dans l'eau, tantôt solubles et cristallisables.

Expérience. Dans une solution de chlorhydrate de quinine, je verse une solution de chlorure platinique. Il se forme immédiatement un précipité jaune, combinaison de chlorure platinique et de chlorhydrate de quinine qu'on appelle quelquefois chloroplatinate de quinine.

CONICINE.



$C^8H^{15}Az$

On nomme ainsi l'alcaloïde liquide et volatil qu'on peut retirer de la grande ciguë (*Conium maculatum*). Pour cela on distille avec de la soude caustique les fruits de la ciguë, après les avoir écrasés. Le liquide qu'on recueille dans le récipient est alcalin. On le neutralise par l'acide sulfurique étendu, on évapore en consistance sirupeuse et on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le sulfate de conicine et laisse du sulfate d'ammoniaque. Après avoir chassé l'éther et l'alcool, on distille le sulfate de conicine avec une solution concentrée de soude. La conicine passe avec une certaine quantité d'eau qu'elle surnage. On la sépare et, après l'avoir déshydratée sur quelques fragments de potasse caustique, on la rectifie dans le vide.

La conicine est un liquide oléagineux, limpide, douée d'une odeur pénétrante, nauséabonde, rappelant celle de la ciguë. Elle bout à 212°. Elle est peu soluble dans l'eau et s'y dissout plus à froid qu'à chaud, de telle sorte qu'une solution saturée à froid s- lorsqu'on la chauffe. La conicine est très-soluble dans dans l'éther. Elle possède une forte réaction alcaline. E vivement au bleu le papier de tournesol rouge. Elle

grand nombre d'oxydes métalliques de leurs dissolutions. Au contact de l'air elle brunit et se résinifie.

La conicine est souvent mélangée de méthylconicine qui dérive de la conicine par la substitution d'un groupe méthylique à un atome d'hydrogène. (Planta et Kekulé.)

M. Wertheim a retiré des fleurs et des fruits de la grande ciguë un alcaloïde solide, qui a été nommé *conhydrine* $C^8H^{17}AzO$, et qui renferme les éléments de la conicine plus 1 molécule d'eau.

Récemment M. Hugo Schiff est parvenu à faire la synthèse d'un isomère de la conicine : il le nomme *paraçonicine.*

NICOTINE.


$C^{10}H^{14}Az^2$

Cet alcaloïde existe dans le tabac. Pour l'en retirer on épuise le tabac par l'eau bouillante et l'on évapore la liqueur au bain-marie, en consistance sirupeuse ; on mêle l'extrait encore chaud avec le double de son volume d'alcool : on laisse reposer et l'on sépare le liquide alcoolique de la couche inférieure, très-épaisse, qui renferme beaucoup de malate de calcium. On distille l'alcool, on reprend le résidu par l'alcool concentré, et on chasse la plus grande partie de celui-ci. On ajoute ensuite à l'extrait alcoolique de la potasse caustique et on agite avec de l'éther, qui dissout la nicotine mise en liberté. A la solution éthérée, on ajoute quelques grammes d'acide oxalique. Il se forme bientôt un dépôt sirupeux qui renferme de l'oxalate de nicotine.

On décompose ce sel par la potasse et on reprend par l'éther la nicotine mise en liberté. L'éther ayant été chassé au bain-marie, on distille la nicotine dans un courant de gaz hydrogène, en recueillant ce qui passe au-dessus de 180°. (Schlœsing.)

Propriétés. — La nicotine est un liquide incolore, doué d'une odeur vireuse, pénétrante. Elle dévie le plan de polarisation à gauche. Elle bout entre 240 et 250°, non sans éprouver une décomposition partielle. A 100° elle émet des vapeurs blanches. A la température ordinaire, elle en émet assez pour qu'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique s'entoure de vapeurs blanches à une petite distance de la nicotine.

La nicotine se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle possède une forte réaction alcaline. Elle neutra-

lise parfaitement les acides, et précipite les oxydes métalliques de leur solution. Elle est un des poisons les plus terribles que l'on connaisse.

ALCALOÏDES DE L'OPIUM.

L'opium est le suc épaissi des capsules du pavot blanc (*Papaver somniferum*). On l'obtient en incisant ces capsules de la base au sommet. Il en sort un suc laiteux qui se dessèche en larmes du jour au lendemain. On enlève celles-ci, on les réunit et on les façonne en pains de diverses formes.

L'opium renferme un certain nombre d'alcaloïdes qui y sont combinés à divers acides. Nous citerons parmi ces derniers un acide sirupeux auquel M. Anderson avait donné le nom d'acide *thébolactique*, et dont l'identité avec l'acide lactique a été reconnue récemment. (Buchanan.) L'acide *méconique*, dont la composition est exprimée par la formule $C^7H^4O^7$, compte au nombre des éléments les plus importants de l'opium. Cet acide possède la propriété caractéristique de donner une coloration d'un rouge de sang intense avec les sels ferriques. L'opium renferme en outre une matière gommeuse, soluble dans l'eau, et une matière résineuse, brune, insoluble, qui reste dans le marc, lorsqu'on épuise l'opium par l'eau. La solution aqueuse est colorée en brun. Les alcaloïdes qu'on a retirés de l'opium sont les suivants :

la morphine	$C^{17}H^{19}AzO^3$
la codéine	$C^{18}H^{21}AzO^3$
la thébaïne	$C^{19}H^{21}AzO^3$
la papavérine	$C^{20}H^{21}AzO^4$
la narcotine	$C^{22}H^{23}AzO^7$
la narcéine	$C^{23}H^{29}AzO^9$

M. Merck a décrit en outre, sous le nom de *porphyroxine*, un autre alcoloïde de l'opium. Mais, suivant M. Hesse, ce corps constitue un mélange de plusieurs bases auxquels il a donné les noms de *méconidine*, *laudamine*, *codamine* et *lanthopine*.

Indépendamment de ces alcaloïdes on a retiré de l'opium une substance neutre cristallisable, la *méconine* $C^{10}H^{10}O^4$. Parmi tous ces corps, nous ne décrirons ici que la morphine, la codéine et la narcotine.

MORPHINE.



$C^{17}H^{19}AzO^{3} + H^{2}O$

Préparation. — 1° On coupe l'opium par tranches et on l'épuise par l'eau. On évapore la solution en consistance sirupeuse et on mêle l'extrait encore chaud avec un excès de carbonate de sodium pulvérisé. Au bout de vingt-quatre heures on recueille le précipité et on l'épuise par l'acide acétique très-étendu qui dissout la morphine et laisse la narcotine. On filtre, on décolore la solution par le charbon animal, puis on la sursature par l'ammoniaque. La morphine se précipite. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. (Merck.)

2° On épuise par l'eau froide 1 kilogramme d'opium ; on ajoute à la liqueur 100 grammes de marbre porphyrisé et on l'évapore en consistance sirupeuse à la température de 65 à 75°. Après le refroidissement, on reprend la masse par 3 litres d'eau qui laisse du méconate de calcium qu'on sépare par le filtre. Après avoir réduit la liqueur par l'évaporation au quart de son volume, on y ajoute, pendant qu'elle est encore chaude, 50 grammes de chlorure de calcium, dissous dans 100 grammes d'eau et 8 grammes d'acide chlorhydrique.

On abandonne ce mélange à lui-même. Au bout de quinze jours il est pris en une masse de cristaux, imprégnés d'une eau mère colorée. Après avoir exprimé le dépôt dans un linge on le dissout dans l'eau bouillante, avec addition de charbon animal, puis on filtre. Par le refroidissement, la liqueur se prend en une masse cristalline, mélange de chlorhydrate de morphine et de chlorhydrate de codéine. Après les avoir exprimés, on dissout ces cristaux dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque qui précipite la plus grande partie de la morphine, tandis que la codéine reste en dissolution. On recueille le dépôt sur un filtre, et on le redissout dans l'alcool bouillant. La morphine cristallise par le refroidissement. (Robertson et Gregory).

Propriétés. — Elle affecte la forme de petits prismes orthorhombiques, incolores, doué. d'une saveur amère. Elle est à peine soluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'éther. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche. Les cristaux renferment une molécule d'eau qu'ils perdent à 100°.

Expériences. 1° J'ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide iodique à une solution alcoolique de morphine : la liqueur se colore immédiatement en brun et en jaune par l'iode mis en liberté.

L'acide iodique exerce donc sur la morphine une action oxydante.

2° A une solution de chlorure ferrique, j'ajoute une petite quantité de morphine en poudre : la liqueur se colore en bleu.

3° J'arrose quelques cristaux de morphine avec de l'acide azotique ordinaire : ils prennent immédiatement une couleur rouge orangé, qu'ils communiquent à l'acide.

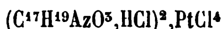
Ces deux dernières réactions sont caractéristiques.

Lorsqu'on chauffe la morphine à 200° avec de la potasse, elle laisse dégager de la méthylamine.

Chlorhydrate de morphine. — Ce sel, dont nous avons indiqué la préparation, cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans 1 partie d'eau bouillante, dans 16 à 20 parties d'eau froide, et très-solubles dans l'alcool.

Ces cristaux renferment $C^{17}H^{19}AzO^3,HCl + 3H^2O$.

Le chlorure de platine forme dans la solution aqueuse de chlorhydrate de morphine un précipité jaune d'un chlorure double.



$$(C^{17}H^{19}AzO^3,HCl)^2,PtCl^4$$

Le chlorhydrate de morphine est très-employé en médecine.

Lorsqu'on chauffe la morphine avec de l'acide chlorhydrique concentré, vers 140°, on la transforme en une base nouvelle, l'*apomorphine* $C^{17}H^{17}AzO^2$, qui résulte de la morphine par soustraction d'une molécule d'eau. (Matthiessen.) Cette base possède des propriétés thérapeutiques spéciales. Administrée en injection sous-cutanée, elle agit comme vomitif.

CODÉINE.



$$C^{18}H^{21}AzO^3 + H^2O$$

On retire la codéine des eaux mères ammoniacales qui ont laissé déposer la morphine, dans la préparation de ce corps par le procédé de Robertson et de Gregory (p. 660). Pour cela on concentre ces eaux mères et l'on y ajoute de la potasse qui précipite la codéine. On la recueille, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, on décolore la solution du chlorhydrate par le charbon animal, et on précipite de

nouveau la codéine par la potasse. Enfin, on dissout le précipité dans l'éther ordinaire du commerce, qui laisse déposer la codéine, par l'évaporation spontanée, en volumineux cristaux.

Ces cristaux sont des prismes orthorhombiques et renferment une molécule d'eau. L'éther anhydre laisse déposer des cristaux anhydres qui sont des octaèdres à base rectangle.

La codéine se dissout dans 80 parties d'eau à 15°. Elle est plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Expérience. Je verse de l'eau bromée sur de la codéine en poudre fine. Celle-ci se dissout d'abord et se convertit en bromhydrate de *codéine monobromée*. En continuant à ajouter de l'eau bromée, je vois se former un précipité jaune qui est un bromhydrate de *codéine tribromée*, c'est-à-dire d'une codéine dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 atomes de brome.

NARCOTINE.



On peut retirer la narcotine du marc d'opium qu'on a épuisé par l'eau. On le traite par l'acide chlorhydrique ; on filtre et l'on précipite la solution par le carbonate sodique. On reprend le précipité par l'alcool, on décolore la solution alcoolique par le charbon animal et on la filtre bouillante. La narcotine cristallise par le refroidissement.

Elle forme des prismes brillants et incolores, qui appartiennent au type du prisme orthorhombique. Elle fond à 70°. Elle est insoluble dans l'eau froide et exige pour se dissoudre 60 parties d'alcool absolu froid et 12 parties d'alcool absolu bouillant. Elle est soluble dans l'éther et se distingue par ce caractère de la morphine. Ses solutions alcoolique et éthérée possèdent une saveur amère et dévient le plan de polarisation à gauche.

Expérience. Je dépose quelques cristaux de narcotine dans un verre de montre et je les arrose avec de l'acide sulfurique contenant quelques traces d'acide azotique : il se produit aussitôt une coloration rouge de sang intense.

Sous l'influence de certains réactifs oxydants, la narcotine se

dédouble en un nouvel alcaloïde, la *cotarnine*, et en un acide qu'on a nommé *opianique*. (Wœhler.)

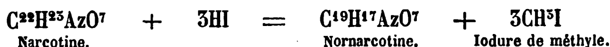


$$C^{22}H^{23}AzO^{7} + O = C^{10}H^{10}O^{5} + C^{12}H^{13}AzO^{5}$$

Narcotine. Acide opianique. Cotarnine.

La cotarnine cristallise en aiguilles incolores, soyeuses groupées en étoiles.

Soumise à l'action de l'acide iodhydrique, la narcotine perd trois groupes méthyle et fournit l'iodhydrate d'une base nouvelle $C^{19}H^{17}AzO^{7}$, qu'on désigne sous le nom de *nornarcotine* ou *narcotine normale*. Elle se produit d'après l'équation :



$$C^{22}H^{23}AzO^{7} + 3HI = C^{19}H^{17}AzO^{7} + 3CH^{3}I$$

Narcotine. Nornarcotine. Iodure de méthyle.

La narcotine elle-même représente donc la *triméthyle-nornarcotine* $C^{19}H^{14}(CH^{3})^{3}AzO^{7}$. (Matthiessen et Foster.)

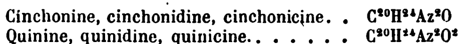
On connaît les termes intermédiaires entre la narcotine et la nornarcotine.

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS.

Les différentes écorces de quinquina doivent leurs propriétés fébrifuges à plusieurs alcaloïdes dont les principaux, la *quinine* et la *cinchonine*, ont été découverts par MM. Pelletier et Caventou en 1820. On a isolé depuis la *quinidine* et la *cinchonidine* isomériques, la première avec la quinine, la seconde avec la cinchonine. Tous ces alcaloïdes cristallisent. Lorsqu'on chauffe leurs sulfates avec de l'acide sulfurique on les convertit en deux nouveaux isomères auxquels M. Pasteur a donné les noms de *quinicine* et de *cinchonicine*.

Ces derniers ne cristallisent point.

On connaît donc les 6 alcaloïdes suivants :



Cinchonine, cinchonidine, cinchonicine. . $C^{20}H^{24}Az^{2}O$
Quinine, quinidine, quinicine. . . . . . . $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$

Il s'en faut que ces alcaloïdes soient distribués de la même manière dans les nombreuses espèces et variétés d'écorces de quinquina et que celles-ci soient également riches en alcaloïdes. Voici quelques indications à cet égard :

1 KILOGRAMME D'ÉCORCES DONNE :		SULFATE DE QUININE.	SULFATE DE CINCHONINE.
Quinquina jaune (*Cinchona Calisaya*). . .		30 à 32 gr.	6 à 8 gr.
Quinquina rouge (*Cinchona succirubra*). .		20 à 25	8
Quinquina gris	Loxa (*Cinchona condaminea*).	8	6
	Huanuco (*Cinchona nitida*).	6	12

Ces alcaloïdes sont unis dans les quinquinas à un acide parfaitement défini, cristallisable et dont la composition est exprimée par la formule $C^7H^{12}O^6$. C'est l'acide *quinique*.

Cet acide s'extrait du quinate calcique qui se dépose au bout de quelques jours lorsqu'on abandonne à elle-même, après l'avoir concentrée, la liqueur séparée du précipité quino-calcaire. (Voir plus loin.)

Après avoir purifié ce quinate de calcium par plusieurs cristallisations, on en décompose la solution par l'acide oxalique. L'acide quinique reste dans la liqueur et s'en sépare à l'état de cristaux, lorsqu'on la concentre convenablement.

L'acide quinique cristallise en beaux prismes clinorhombiques transparents. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu. Il fond à 161°,5 en perdant de l'eau.

Sa solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation.

Sa composition répond à la formule $C^7H^{12}O^6$. Distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il donne de la quinone $C^6H^4O^2$. (Page 634.)

On rencontre aussi dans les écorces de quinquina une matière qu'on a désignée sous le nom d'*acide quinotannique*. Ce dernier acide appartient au groupe des tannins. C'est un glucoside. M. Hlasiwetz admet qu'il peut se dédoubler en glucose et en *rouge cinchonique*, matière signalée par Pelletier et Caventou comme se produisant dans la préparation de la quinine.

QUININE.



$C^{20}H^{24}Az^2O^2$

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de sulfate de quinine, on obtient un précipité blanc qui est la quinine. Ce précipité, abandonné à lui-même et humecté de temps en temps avec

de l'eau, devient cristallin en se combinant avec une molécule d'eau.

La quinine est fort amère. Elle se dissout dans 2266p d'eau froide et dans 760p d'eau bouillante; dans 1p,33 d'alcool froid et dans 22p,6 d'éther. (J. Regnauld.) Elle est aussi soluble dans le chloroforme. Sa solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Sulfate de quinine $2C^{20}H^{24}Az^2O^2,SO^4H^2$. — **Préparation.** — Pour préparer ce sel dont on fait un si grand usage en médecine, comme fébrifuge, on fait bouillir l'écorce du quinquina jaune (*Cinchona Calisaya*) ou du quinquina rouge (*Cinchona succirubra*) avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. On ajoute à la décoction un lait de chaux, par petites portions et en léger excès. On précipite ainsi, non-seulement la quinine et la cinchonine, mais encore la matière colorante (rouge cinchonique) qui forme une combinaison insoluble avec la chaux. L'acide quinique reste en solution à l'état de quinate de calcium. Le dépôt quino-calcaire renferme en même temps l'excès de chaux et du sulfate calcique dans le cas où l'on a employé l'acide sulfurique. On le recueille sur une toile, on le laisse égoutter, on l'exprime et on le fait sécher. On l'épuise ensuite par l'alcool bouillant qui en extrait les alcaloïdes.

La solution alcoolique concentrée, par distillation, laisse déposer des cristaux de cinchonine, dans le cas où l'on a traité une écorce riche en cinchonine. Les eaux mères retiennent la quinine. On les neutralise par l'acide sulfurique, puis on chasse l'alcool. Le sulfate de quinine se prend en masse par le refroidissement. On le purifie en le dissolvant de nouveau dans l'eau bouillante, et en ajoutant du charbon animal.

On a proposé de remplacer l'alcool, dans l'extraction du dépôt quino-calcaire, par des huiles fixes ou volatiles qui dissolvent la quinine. On emploie surtout avec avantage des pétroles ou des huiles lourdes provenant de la distillation du goudron et qui sont si abondantes dans le commerce. Après avoir dissous les alcaloïdes dans ces huiles, on agite celles-ci avec de l'acide sulfurique faible qui leur enlève la quinine et la cinchonine. On obtient ainsi des sulfates que l'on fait cristalliser.

Propriétés. — Le sulfate de quinine se présente sous forme d'aiguilles minces, longues, légères, un peu flexibles. Sa saveur est

très-amère. Il exige pour se dissoudre 740 parties d'eau à 15° et environ 30 parties d'eau bouillante. La solution ramène au bleu le papier de tournesol rouge. Elle dévie le plan de polarisation à gauche. (Bouchardat.)

Expérience. Je délaye du sulfate de quinine dans l'eau froide et j'ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Aussitôt le sulfate de quinine se dissout et la liqueur transparente laisse apercevoir des reflets bleus.

Le sulfate de quinine, qui est un sel basique, se convertit dans cette circonstance en un sel $C^{20}H^{24}Az^2O^2, SO^4H^2$, qui offre une réaction acide et qu'on nomme ***sulfate de quinine acide***. Comme le sulfate de quinine ordinaire, ce sel cristallise avec 7 molécules d'eau.

Expérience. A une solution de sulfate de quinine, j'ajoute un excès d'eau de chlore et je sursature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque ; il apparaît aussitôt une belle coloration verte.

Cette réaction est caractéristique de la quinine.

Lorsqu'on ajoute de la teinture d'iode à une solution de sulfate de quinine dans l'acide acétique chaud, la liqueur laisse déposer, au bout de quelques heures de grandes lames minces. C'est le *sulfate d'iodoquinine* $C^{20}H^{24}Az^2O^3I^2, SO^4H^2 + 5H^2O$. (Herapath.)

Ces cristaux présentent des reflets métalliques verts à la lumière réfléchie, et sont presque incolores par transparence. Lorsqu'on place deux de ces cristaux en croix, les deux lames superposées ne laissent presque pas passer de lumière. Le sulfate d'iodoquinine se comporte dans cette circonstance comme la tourmaline.

Usages. — Le sulfate de quinine est un précieux médicament. On l'emploie principalement comme fébrifuge et, en général, contre les maladies qui présentent le type intermittent. On l'administre avec succès dans d'autres maladies particulièrement contre le rhumatisme articulaire aigu, la goutte, certaines névroses, etc.

CINCHONINE.



$C^{20}H^{24}Az^2O$

La cinchonine s'obtient comme produit accessoire de la préparation de la quinine. Elle se dépose du sein de sa solution alcoolique sous forme de prismes quadrilatères, brillants et incolores. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans le chloroforme. Elle est presque insoluble dans l'éther, propriété qui la

istingue de la quinine. Sa solution alcoolique dévie le plan de olarisation à droite.

La cinchonine possède une saveur amère. Elle fond à 170°. orsqu'on la chauffe avec précaution au fond d'un tube bouché, lle se sublime, en partie sous forme de cristaux très-déliés et très-gers. Lorsqu'on la traite par une solution étendue de permanga-ate de potassium, elle forme divers produits d'oxydation, et il reste ne base nouvelle, moins oxydable que la cinchonine. C'est l'*hydro-nchonine*. MM. E. Caventou et Willm admettent que cette base est ontenue, à l'état de mélange, dans la cinchonine du commerce.

En oxydant la cinchonine par l'acide azotique, M. Weidel a ob-nu une série d'acides dont l'un renferme 9 atomes de carbone, est l'*acide quinolique*, tandis que deux autres en renferment 11 tomes. Enfin, le quatrième de ces acides, l'*acide cinchoninique* a our composition $C^{20}H^{14}Az^{2}O^{4}$. Soumis à la distillation, il donne un cide non azoté $C^{10}H^{10}O^{5}$, l'*acide pyrocinchonique*, qui serait un iso-ière de l'acide opianique (page 663).

STRYCHNINE ET BRUCINE.

MM. Pelletier et Caventou ont découvert ces deux alcaloïdes dans ivers produits végétaux provenant de plantes appartenant au genre *trychnos*, telles que la noix vomique (semences du *Strychnos Nux omica*), l'écorce de fausse angusture, qui provient du même trychnos, la fève de Saint-Ignace (semences du *Strychnos Igna-i*), etc. Ces alcaloïdes auxquels on a ajouté dans ces derniers mps l'*igasurine* (Desnoix), paraissent être combinés, dans les trychnos, avec un acide peu connu que MM. Pelletier et Caventou nt nommé *igasurique*.

Strychnine $C^{21}H^{22}Az^{2}O^{2}$. — **Préparation**. On la retire de la oix vomique par un procédé analogue à celui qui sert à l'extrac-on de la quinine. La strychnine brute qui se dépose en cristaux e la solution alcoolique est toujours mélangée de brucine. Pour éparer les deux alcaloïdes, on les convertit en azotates qu'on fait ristalliser. L'azotate de strychnine, moins soluble que celui de rucine, se dépose en aiguilles. La solution concentrée laisse dépo-er plus tard des cristaux plus volumineux d'azotate de brucine. our isoler l'un et l'autre alcaloïdes, on précipite l'azotate corres-

pondant par l'ammoniaque, et on dissout l'alcaloïde dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

Propriétés. — La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle, quelquefois en prismes quadrilatères, terminés par des pyramides à quatre faces. Elle est incolore et sans odeur, mais d'une amertume excessive. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther et se dissout à peine dans l'alcool absolu. Elle se dissout aisément dans l'alcool ordinaire, dans le chloroforme et dans les huiles volatiles. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

La strychnine est un des poisons les plus terribles que l'on connaisse. Elle provoque, à très-petite dose, de violents accès de tétanos.

Brucine $C^{23}H^{26}Az^2O^4 + 4H^2O$. — La brucine, que l'on sépare de la strychnine par le procédé que nous avons indiqué, cristallise, par l'évaporation lente de sa solution dans l'alcool faible, en prismes clinorhombiques, souvent assez volumineux. Ces cristaux qui renferment 4 molécules d'eau s'effleurissent rapidement à l'air. Presque insoluble dans l'eau, la brucine se dissout aisément dans l'alcool, très-peu dans l'éther. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Expérience. J'arrose de la brucine avec de l'acide azotique. Elle se colore immédiatement en rouge de sang et laisse dégager, à une douce chaleur, du gaz carbonique et des vapeurs qui renferment de l'azotite de méthyle. (Strecker.)

ATROPINE.



$C^{17}H^{23}AzO^3$

Cet alcaloïde dont on fait un si grand usage aujourd'hui dans le traitement des maladies des yeux a été découvert en 1833, par Geiger et Hesse et par M. Mein dans la belladone (*Atropa Belladonna*). M. Planta a démontré l'identité de l'atropine et de la *daturine* qu'on a retirée de la pomme épineuse (*Datura Stramonium*).

Préparation. — On réduit en poudre les racines de belladone et l'on fait digérer cette poudre pendant plusieurs jours avec de l'alcool. On passe et après avoir ajouté à la teinture de la chaux éteinte ($\frac{1}{20}$ du poids de la racine) on filtre et on acidule légèrement la liqueur par l'acide sulfurique. On filtre de nouveau et l'on distille les 2/3 de l'alcool. On concentre le reste à une douce chaleur et l'on ajoute une solution concentrée de carbonate de potassium

jusqu'à ce que la liqueur, devenue neutre, commence à se troubler. Au bout de quelques heures, on sépare le précipité par le filtre et l'on ajoute à la liqueur filtrée du carbonate de potassium tant qu'il se forme un précipité d'atropine impure. Le lendemain, on recueille le dépôt sur un filtre, on l'exprime, on le fait sécher, puis on l'épuise par l'alcool à 96° cent. Après avoir décoloré la solution alcoolique par le charbon animal, on ajoute à la liqueur 5 à 6 fois son volume d'eau et on l'abandonne dans un endroit frais et obscur. L'atropine s'en dépose au bout de 12 à 24 heures, sous forme d'aiguilles cristallines.

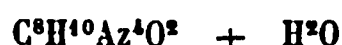
Propriétés. — L'atropine cristallise en aiguilles déliées fusibles à 90°. Elle se dissout dans 300 parties d'eau froide et presque en toutes proportions dans l'alcool. Elle est moins soluble dans l'éther. A 140° elle se volatilise, mais la plus grande partie se décompose.

L'atropine répand en brûlant l'odeur de l'acide benzoïque. Lorsqu'on la traite par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, il distille de l'aldéhyde benzoïque et il se forme de l'acide benzoique. (Pfeiffer.)

L'atropine est un violent poison.

On emploie en médecine la solution du *sulfate d'atropine*. Une seule goutte d'une solution, même étendue de ce sel, produit la dilatation de la pupille.

CAFÉINE OU THÉINE.



$C^8H^{10}Az^4O^2 + H^2O$

La caféine a été extraite du café en 1821 par MM. Pelletier et Caventou, Robiquet et Runge. MM. Liebig, Pfaff et Wœhler en ont établi la composition. On l'a rencontrée, dans le café, le thé, le thé du Paraguay (feuilles de l'*Ilex paragayensis*) et le guarana (fruits du *Paulinia Sorbilis*). Ce dernier produit en renferme 5 pour 100.

Préparation. — On retire généralement la caféine ou théine du thé. Pour cela on épuise à plusieurs reprises la poudre de thé par l'alcool froid, on précipite la teinture par le sous-acétate de plomb, on filtre, on dirige dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, pour la débarrasser de l'excès de plomb. On la réduit ensuite par l'évaporation au quart de son volume et après l'avoir neutralisée par la potasse, on l'abandonne à la cristallisation. (Herzog.)

Propriétés. — La caféine forme de longues aiguilles so-

incolores, légères. Elle perd son eau de cristallisation à 100°. Elle fond à 178° et se sublime sans altération à une température plus élevée. Elle est peu soluble dans l'eau froide et se dissout aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle est très-peu soluble dans l'éther. Elle forme avec les acides des combinaisons définies.

Soumise à l'ébullition avec la potasse concentrée, la caféine dégage de la méthylamine.

Lorsqu'on la fait bouillir pendant quelques minutes avec de l'acide azotique fumant, qu'on évapore la liqueur jaune à siccité et qu'on humecte le résidu avec de l'ammoniaque, il se développe une coloration pourpre analogue à celle que produit la murexide.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES

On nomme ainsi des substances organiques complexes, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, auxquels s'associe souvent une petite proportion de soufre. Elles se rapprochent par leur composition et par leurs propriétés de la matière coagulable qui existe dans le blanc d'œuf et dans le sérum du sang, et qu'on a désignée sous le nom d'*albumine*.

Les productions épidermiques et les substances insolubles qui se convertissent en gélatine ou en chondrine par l'ébullition se distinguent de l'albumine et de ses congénères par leur composition. Elles renferment moins de carbone et plus d'azote. Aussi a-t-on partagé les matières azotées neutres de l'économie en deux grandes classes, les matières albuminoïdes proprement dites, et les matières qui se rapprochent par leur composition de la substance insoluble qui forme le cartilage des os, et qui donne la gélatine par l'action de l'eau bouillante.

Les corps les plus importants qui forment le groupe des matières albuminoïdes sont les suivants :

Albumine. . . .	Matière azotée coagulable par la chaleur, existant dans beaucoup de liquides de l'économie, particulièrement dans le blanc d'œuf et dans le sérum du sang.
Fibrine.	Matière azotée qui se dépose à l'état solide, pendant la coagulation du sang.
Caséine.	Matière azotée existant dans le lait, considérée comme identique avec l'albuminate sodique.
Globuline. . . .	Matière albuminoïde des globules du sang.
Syntonine. . . .	Matière albuminoïde résultant de l'action de l'acide chorhydrique très-faible sur la fibrine ou sur les fibres musculaires.

sine. . . . . Matière albuminoïde contenue dans les fibres musculaires.
elline. . . . Matière albuminoïde du jaune d'œuf.
noglobine. . Matière cristallisable contenue dans les globules du sang.

Parmi les substances cartilagineuses et gélatineuses nous citens :

sséine ou collagène, qui forme le cartilage des os et qui donne la ***gélatine*** par l'ébullition avec l'eau.
chondrogène, qui forme le cartilage des fausses côtes et qui donne la ***chondrine*** par l'ébullition avec l'eau.
kératine, ou matière de la corne.
lastine, ou matière du tissu élastique.
fibroïne, ou matière des vers à soie, etc.

Les substances appartenant à ces deux groupes possèdent la comsition élémentaire suivante :

	SUBSTANCES APPARTENANT AU PREMIER GROUPE.	SUBSTANCES APPARTENANT AU SECOND GROUPE.
Carbone.	53,5	50,0
Hydrogène.	6,9	6,6
Azote..	15,6	16,8
Oxygène.	23 à 22,4	26,1 à 23,1
Soufre.	1 à 1,6	0.5 à 3,5
	100,0	100,0

Pour la plupart des matières albuminoïdes, on connaît deux mofications, une soluble et une insoluble. Ainsi la chaleur, les acis, l'alcool, convertissent l'albumine soluble en albumine insoble, et celle-ci semble présenter à l'état de coagulation la même mposition qu'à l'état soluble.

Les matières albuminoïdes insolubles, telles que l'albumine uite, la globuline coagulée, la fibrine, la caséine, se dissolvent à aide d'une douce chaleur, dans la potasse caustique à laquelle les cèdent une portion du soufre qu'elles renferment. La liqueur caline, sursaturée par l'acide acétique, laisse précipiter, sous rme de flocons, la matière qui y était dissoute.

Les solutions concentrées et bouillantes des alcalis décomposent outes les matières albuminoïdes. Les principaux produits de cette écomposition sont l'acide carbonique, l'acide formique, le *glycolle* (p. 566) et son homologue, la *leucine* $C^6H^{13}AzO^2$ (page 568), insi qu'une substance azotée qu'on a désignée sous le nom de *tyrosine* et qui renferme $C^9H^{11}AzO^3$.

La leucine et la tyrosine prennent aussi naissance lorsqu'on

met les matières albuminoïdes à une longue ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

L'acide chlorhydrique concentré dissout les matières albuminoïdes insolubles : la solution se colore en bleu violacé, surtout au contact de l'air. (Caventou.)

Mises en contact avec de l'eau renfermant 1 à 2 millièmes d'acide chlorhydrique, les matières albuminoïdes insolubles se gonflent et finissent par former une gelée transparente qui se dissout partiellement dans l'eau.

Sous l'influence d'oxydants énergiques, tels que l'acide chromique, le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, les matières albuminoïdes donnent divers produits d'oxydation et de dédoublement, parmi lesquels nous signalerons particulièrement : 1° les acides volatils de la série $C^nH^{2n}O^2$ depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque inclusivement (page 536); 2° les aldéhydes correspondantes ; 3° les nitriles (éthers cyanhydriques), parmi lesquels on a signalé l'acétonitrile (cyanure de méthyle), le propionitrile (cyanure d'éthyle) et le valéronitrile (cyanure de butyle) ; 4° l'acide benzoïque et l'aldéhyde benzoïque.

ALBUMINE.

On connaît deux modifications de l'albumine, une soluble et une insoluble.

L'albumine soluble existe en dissolution dans le blanc d'œuf et dans d'autres humeurs de l'économie animale. Le principe coagulable du sérum du sang est une matière très-analogue à l'albumine du blanc d'œuf. Quelques chimistes la désignent sous le nom de *sérine*.

Lorsqu'on évapore à une basse température ou dans le vide une solution filtrée de blanc d'œuf, l'albumine soluble finit par se dessécher en une masse solide, jaunâtre, transparente, d'apparence gommeuse. Dans cet état elle n'est point pure : elle reste combinée avec une trace d'alcali et mélangée avec une petite quantité de sels. Lorsqu'on la reprend par l'eau, elle s'y dissout de nouveau. Lorsqu'elle est parfaitement sèche, on peut même la chauffer à 100° sans lui faire perdre sa solubilité dans l'eau. On parvient à enlever, sinon la totalité, du moins la plus grande partie des sels qui existent dans le blanc d'œuf en même temps que l'albumine, en

soumettant la solution de blanc d'œuf à la dialyse. (Graham.)

Lorsqu'on chauffe une solution de blanc d'œuf ou du sérum du sang, la liqueur commence à se troubler vers 70° et se coagule vers 73°, tantôt en flocons, tantôt en une masse blanche suivant sa concentration : la chaleur a converti l'albumine en sa modification insoluble.

Lorsqu'on étend l'albumine de l'œuf de 8 à 9 fois son volume d'eau et qu'on expulse avec soin à une basse température l'acide carbonique, dissous ou combiné avec l'albumine, on obtient une solution qui n'est plus coagulable par la chaleur. On lui restitue cette propriété si l'on y fait passer un courant de gaz carbonique. C'est donc à ce dernier corps qu'est due la faculté que possède l'albumine de se coaguler quand on la soumet à l'action de la chaleur. (Matthieu et Urbain.)

L'analyse n'indique aucune différence de composition entre l'albumine soluble convenablement purifiée et sèche et l'albumine insoluble.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool concentré à une solution d'albumine, il se forme un coagulum blanc qui devient insoluble dans l'eau, par l'action prolongée de l'alcool.

Action des acides sur l'albumine. Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique précipitent l'albumine en flocons épais, qui retiennent une certaine quantité d'acide; on parvient toutefois à enlever ce dernier par des lavages prolongés à l'eau.

L'action de l'acide azotique sur l'albumine est souvent mise à profit pour la recherche de cette matière dans les urines pathologiques. Un réactif plus sensible encore est l'acide métaphosphorique qui précipite les plus petites traces d'albumine contenues dans une liqueur.

Les acides phosphorique ordinaire, acétique, lactique, ne précipitent pas la solution d'albumine.

Action des alcalis sur l'albumine. Lorsqu'on bat un blanc d'œuf, après y avoir ajouté quelques gouttes d'une solution très-concentrée de potasse, le tout se prend, au bout de quelques instants, en une masse demi-solide, molle, transparente, à laquelle on peut enlever l'excès de potasse par des lavages à l'eau froide. Le résidu est de l'albuminate de potasse, qui présente encore une réaction alcaline et auquel on peut enlever toute la potasse par des lavages très-longtemps prolongés. Cet albuminate de potasse gélatineux se

dissout dans l'eau bouillante. L'acide acétique précipite de l'albumine de la solution.

Lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution d'albumine, on forme de même de l'albuminate de potasse : l'acide acétique ajouté à la liqueur en précipite de l'albumine devenue insoluble. La solution alcaline n'est pas coagulée par l'ébullition. Si l'on y ajoute quelques gouttes d'acétate de plomb, l'oxyde de plomb demeure dissous en présence d'un excès d'alcali. Portée à l'ébullition, la liqueur noircit : le soufre contenu dans l'albumine a formé du sulfure de plomb.

L'albumine insoluble se dissout dans les alcalis ou les carbonates alcalins de manière à former des albuminates.

L'albumine se combine avec l'hydrate de chaux comme avec la potasse : un mélange de blanc d'œuf et de chaux éteinte constitue un lut très-résistant.

M. Schützenberger, en soumettant l'albumine et ses congénères à l'action de l'hydrate de baryte, en solution aqueuse, à une température de 140 à 150 degrés, a observé que ces corps se dédoublaient par hydratation en ammoniaque, acides carbonique, oxalique, sulfureux et acétique (ces trois derniers ne se trouvent qu'en très-faible proportion), ainsi qu'en produits cristallisables pour la plupart. Ces produits sont la tyrosine, les acides amidés de la série grasse $C^nH^{2n+1}AzO^2$ depuis l'acide amidobutyrique $C^4H^9AzO^2$ jusqu'à l'acide amidoœnanthylique $C^7H^{15}AzO^2$ inclusivement. A côté de ces produits s'en trouvent d'autres, également cristallisables, qui diffèrent des premiers par une moindre teneur en hydrogène ; enfin il se forme dans la même réaction des acides amidés plus oxygénés, tels que l'acide malamique, l'acide diamidocitrique, les acides aspartique et glutamique.

L'albumine et ses congénères peuvent être, d'après ces résultats, considérés comme renfermant les éléments de l'urée, de la taurine, d'acides amidés de la série grasse et d'acides amidés plus oxygénés analogues à l'acide aspartique, tous ces corps s'étant unis avec élimination d'eau. La présence d'une certaine proportion d'un corps hydrocarboné dextriniforme dans les produits de décomposition de l'albumine par la baryte permet de supposer que cette molécule complexe renferme aussi une amide de la cellulose ou de la matière amylacée.

Action des sels sur l'albumine. Un grand nombre de sels préci-

pitent la solution d'albumine. L'acétate et le sous-acétate de plomb y forment un épais précipité qui est l'albuminate de plomb. Le sulfate de cuivre y forme un précipité bleu. Le sublimé corrosif donne un précipité blanc dans les solutions albumineuses même étendues. L'insolubilité de ce précipité a fait préconiser l'albumine comme l'antidote du sublimé corrosif.

Les solutions d'albumine ne sont pas précipitées par les solutions de chlorure de sodium, de sulfate de soude ; mais lorsqu'on ajoute de l'acide acétique au mélange, il se forme un précipité. Réciproquement, la solution d'albumine additionnée d'acide acétique est précipitée par une solution de chlorure ou de sulfate de sodium. (Panum.)

Incinérée, l'albumine soluble ou insoluble laisse toujours un résidu de phosphate calcique dont il est impossible de la débarrasser.

FIBRINE.

Lorsque le sang, récemment tiré de la veine, est abandonné à lui-même, il se coagule spontanément au bout de quelques minutes, et se partage bientôt en un liquide jaunâtre qu'on nomme *sérum*, et en un coagulum rouge qui est le *caillot*. Le caillot renferme les globules du sang, emprisonnés dans une matière albuminoïde insoluble. Cette matière est la fibrine. On admet aujourd'hui qu'elle se forme pendant la coagulation, aux dépens des matières albuminoïdes solubles qui sont contenues l'une et l'autre, à l'état de dissolution, dans la partie liquide du sang qu'on nomme *plasma*. L'une de ces matières a reçu le nom de *fibrinogène;* l'autre est la matière *fibrino-plastique* ou *paraglobuline*. On est parvenu à isoler ces deux corps : lorsqu'on les mêle en présence de l'eau et d'une certaine quantité de chlorure de sodium, le tout se dissout d'abord et la liqueur se coagule bientôt spontanément : le coagulum est la fibrine. (Hoppe-Seyler.)

Quoi qu'il en soit, on peut obtenir la fibrine sous forme de masses fibreuses, lorsqu'on bat le sang frais. Celui-ci ne se coagule pas dans ce cas, mais l'élément coagulable s'attache en flocons rouges à la baguette avec laquelle on agite le sang. En lavant ces flocons à grande eau, on les débarrasse des globules rouges qui y adhèr[ent] et on les obtient sous forme de masses blanches ou grisâtres,

tiques, d'apparence fibreuse. Cette matière est entièrement insoluble dans l'eau pure. Elle se dissout dans les lessives légèrement alcalines, et même, à l'aide d'une douce chaleur, dans les solutions de certains sels présentant une légère réaction alcaline. Elle décompose le peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau.

Abandonnée à elle-même pendant les chaleurs de l'été, elle se putréfie très-rapidement et se convertit en un liquide noirâtre, qui renferme de l'albumine. Il se forme en même temps de la leucine et des acides butyrique et valérique.

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré, la fibrine se dissout en formant une liqueur bleue. Lorsqu'on introduit la fibrine encore humide, dans de l'eau additionnée d'un ou de deux millièmes d'acide chlorhydrique concentré, elle se gonfle et devient transparente de manière à former une gelée. Au bout de quelque temps elle se dissout, quoique avec difficulté, dans le liquide, de manière à former une substance qui paraît identique avec la syntonine. (Voir plus loin.)

Lorsqu'on fait digérer vers 40° la fibrine gonflée par l'acide chlorhydrique avec du suc gastrique ou avec le ferment qu'on en peut retirer et qui est la *pepsine*, la fibrine se dissout entièrement et se convertit en un corps soluble et dialysable qu'on nomme *peptone* et qui se forme pendant la digestion des matières albuminoïdes.

Le chlorure de sodium possède la propriété de dissoudre, dans certaines circonstances, la fibrine. Lorsqu'on soumet à la dialyse (page 212) une semblable solution, le sel passe dans le liquide extérieur et il reste sur le dialyseur une solution limpide présentant tous les caractères d'une solution d'albumine de l'œuf. (Gautier.)

Syntonine. — On peut extraire ce corps de la chaire musculaire. Après l'avoir hachée et lavée à l'eau, on la délaye dans une grande quantité d'eau additionnée d'un millième d'acide chlorhydrique. Les parcelles de viande se gonflent et se dissolvent abondamment dans le liquide. On passe à travers une toile en exprimant, puis on filtre et on neutralise exactement le liquide filtré par le carbonate de sodium. La syntonine se précipite en flocons gélatineux, incolores qui se rassemblent et se dessèchent sur le filtre sous forme de peaux élastiques.

La syntonine se dissout dans l'eau faiblement acidulée d'acide ›rhydrique. Elle se dissout aussi dans l'eau de chaux ou dans renfermant 1 pour 100 de carbonate de sodium.

HÉMOGLOBINE.

On nomme ainsi la matière cristalline qu'on peut retirer des globules du sang, et qu'on avait d'abord désignée sous le nom d'*hématocristalline.*

Préparation. — On divise un caillot sanguin et on le broie avec un égal volume d'eau jusqu'à ce qu'il soit entièrement déchiré. On passe le tout à travers un linge et on soumet le liquide rouge à la congélation, ou bien on le traite par de petites quantités d'éther, en agitant jusqu'à ce que les globules soient dissous. Le liquide dégélé ou celui qu'on a traité par l'éther, étant abandonné à lui-même, laisse déposer un coagulum qui emprisonne tous les globules non dissous. Après avoir filtré le liquide, on l'acidule très-légèrement par l'acide acétique, et l'on ajoute de l'alcool, tant que le précipité d'abord formé se dissout. La liqueur rouge refroidie à 0 pendant quelques heures se prend en une masse de cristaux qu'on recueille sur un filtre. Après les avoir comprimés, on les lave à l'alcool faible et à l'eau, tous deux refroidis à 0°. On les purifie en les dissolvant dans l'eau à 40°, et l'on évapore la solution dans le vide, ou bien on y ajoute de l'alcool et on refroidit la liqueur à 0°.

Composition. — L'hémoglobine ainsi préparée possède à peu près la composition des matières albuminoïdes, à cela près qu'elle renferme une petite quantité de fer. Voici sa composition d'après M. Hoppe-Seyler :

Carbone	54,18
Hydrogène	7,2
Azote	16,2
Oxygène	21,5
Fer	0,42
Soufre	0,7

Propriétés. — L'hémoglobine se présente sous forme de cristaux qui sont différents suivant l'espèce de sang d'où on les a retirés. Généralement ces cristaux appartiennent au système orthorhombique. Ceux du sang humain présentent sous le microscope la forme qu'indique la figure 132. Ils sont rouges et biréfringents. Ils renferment de l'eau de cristallisation.

Ils se dissolvent dans l'eau ; et plus facilement dans les liqu[ides] faiblement alcalines.

La solution rouge de l'hémoglobine présente un caractère optique important. Lorsqu'on décompose par un prisme la lumière qui a traversé une solution étendue d'hémoglobine, le spectre ainsi formé montre deux bandes noires (bandes d'absorption) entre les lignes D et E de Fraunhofer (page 321). (Stokes.)

Les cristaux d'hémoglobine renferment de l'oxygène qui y est faiblement combiné et qu'on peut en chasser en l'exposant dans le vide. (Hoppe-Seyler.) L'hémoglobine privée d'oxygène absorbe de nouveau ce gaz, lorsqu'on la met en contact avec lui. Chose curieuse, l'oxyde de carbone chasse l'oxygène de l'hémoglobine et prend sa place (Cl. Bernard). Cette combinaison d'hémoglobine et d'oxyde de carbone est soluble dans l'eau. La solution étendue étant traversée par un faisceau de lumière, celui-ci donne un spectre qui montre une bande d'absorption unique, située entre les deux bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine, c'est-à-dire de l'hémoglobine saturée d'oxygène.

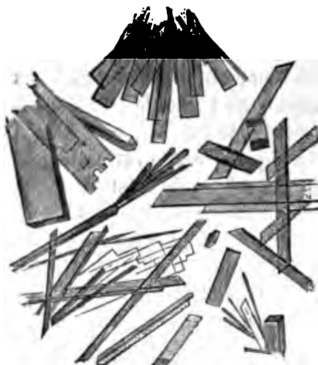


Fig. 132.

L'hémoglobine se décompose avec une grande facilité. Il suffit de dessécher les cristaux au-dessus de 0° pour qu'ils s'altèrent. La solution aqueuse d'hémoglobine se décompose spontanément au bout de quelques heures à la température de 15° et au-dessus. Les acides, même faibles, favorisent cette décomposition qui se manifeste par un changement de couleur. La belle teinte rouge de l'hémoglobine est remplacée par une teinte brune. Dans ces conditions, l'hémoglobine se dédouble en une matière albuminoïde (globuline) et en un pigment ferrugineux qu'on désigne sous le nom d'*hématine*. En même temps une petite quantité d'acides gras est mise en liberté. (Hoppe-Seyler.)

Hématine. — L'hématine a reçu différents noms. M. Lecanu, qui l'a d'abord étudiée, l'avait nommée *hématosine*. Convenablement purifiée, elle se présente sous forme d'une poudre amorphe, bleu noir, assez stable, puisqu'elle supporte sans se décomposer une température de 180°. Elle renferme du carbone, de l'hy-

drogène, de l'azote, de l'oxygène et du fer. Incinérée, elle laisse 12,8 pour 100 d'oxyde de fer.

Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle se dissout dans les alcalis, dans l'ammoniaque et dans les acides, assez facilement dans l'alcool ammoniacal ou dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Ces solutions sont d'un brun rouge. L'hématine forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisable en lamelles rhomboïdales : ces cristaux sont caractéristiques et très-faciles à reconnaître au microscope (chlorhydrate d'hématine).

GLOBULINE.

Berzelius a nommé ainsi la matière albuminoïde coagulable qu'on peut retirer des globules du sang et qu'on considère aujourd'hui comme un produit de dédoublement de l'hémoglobine. Cette matière ou une substance analogue existe dans le cristallin. Pour l'obtenir on broie des cristallins de bœuf avec de l'eau et on filtre la liqueur. On obtient ainsi une solution de globuline. Celle-ci se rapproche beaucoup de l'albumine par ses propriétés. Lorsqu'on la chauffe elle se trouble à 73°, mais ne se coagule complétement qu'à 93°. Elle n'est précipitée ni par l'acide acétique, ni par les alcalis. Mais lorsqu'on neutralise ces solutions acides ou alcalines, il se forme un précipité. Une solution de globuline est précipitée par un courant de gaz carbonique.

CASÉINE.

Lorsqu'on ajoute à du lait un acide quelconque, il s'y forme immédiatement un coagulum épais qui est dû à de la caséine. L'acide lactique qui se développe dans le lait par la fermentation du sucre de lait (p. 598) produit lui-même cette précipitation. On dit alors que le lait se caille. Le précipité est formé par une matière albuminoïde à laquelle on a donné le nom de caséine et qu'on envisage comme identique avec l'albumine coagulée.

La caséine se dissout dans les liqueurs alcalines et même dans certains sels alcalins, tels que le carbonate et le phosphate de sodium. C'est dans cet état qu'elle est contenue dans le lait qui est alcalin à l'état frais. Cette solution d'albuminate alcalin à laquelle

on donne le nom de caséine soluble, soumise à l'évaporation, se couvre de pellicules. Elle est précipitée en flocons par l'acide a-tique qui s'empare de l'alcali. Elle est coagulée aussi par le .. trique qui est acide et qui renferme un ferment qu'on désigne .. le nom de *pepsine*. Ce ferment existe dans la *présure* qu'on prépare avec le quatrième estomac des veaux, et dont on se sert pour cailler le lait écrémé, en vue de la préparation du fromage. La caséine plus ou moins altérée par la putréfaction forme, en effet, la base des différentes espèces de fromage.

GÉLATINE.

Les os renferment une matière cartilagineuse qu'on peut isoler, en épuisant par l'acide chlorhydrique les sels minéraux qu'ils renferment, c'est-à-dire le phosphate et le carbonate calciques. Il reste une matière demi-transparente, élastique, qui présente la forme de l'os lui-même. Cette matière qu'on a nommée *osséine* ou *collagène*, est insoluble dans l'eau froide, mais par une longue ébullition, ou plus rapidement par la digestion avec de l'eau chauffée à quelques degrés au-dessus de 100°, elle se dissout et forme une solution qui se prend par le refroidissement en une gelée transparente. Le corps qui résulte de cette transformation se dissout en petite quantité dans l'eau froide, en abondance dans l'eau bouillante, et la solution faite à chaud se prend en gelée par le refroidissement. De là le nom de gélatine.

D'autres tissus de l'économie animale possèdent la propriété de se convertir en gélatine par l'ébullition avec l'eau. Il en est ainsi du tissu cellulaire, de la peau, des écailles et de la vessie natatoire des poissons. La vessie natatoire des esturgeons, qui arrive dans le commerce sous le nom de *colle de poisson*, fournit par l'ébullition avec l'eau une gélatine très-pure.

Les matières qui se convertissent en gélatine possèdent, à peu de chose près, la même composition que la gélatine elle-même. On ne sait donc rien de précis sur le changement que l'eau bouillante leur fait éprouver.

La gélatine sèche se présente sous forme de plaques transparentes, sonores, jaunâtres, ou plus ou moins colorées en brun, suivant leur épaisseur et leur pureté.

La solution aqueuse est précipitée par l'alcool en flocons blancs.

Les acides ne la précipitent point, à l'exception de l'acide tannique y forme un coagulum épais, combinaison de tannin et de géla- L'action du tannin sur les matières gélatineuses est mise à . dans la fabrication du cuir que l'on obtient en laissant en contact les peaux vertes ou fraîches, préalablement gonflées, avec le tan, c'est-à-dire avec de l'écorce de chêne grossièrement pulvérisée, qui renferme, comme on sait, de l'acide tannique.

Lorsqu'on ajoute une solution de chlore à une solution de gélatine, il se forme un trouble blanc, qui se convertit en présence d'un excès de chlore, en un précipité blanc floconneux.

Les solutions de gélatine sont précipitées par le chlorure de platine et par le sublimé corrosif, mais non par l'alun, les sels de plomb, de cuivre, d'argent, etc. Soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, la gélatine se convertit en leucine (p. 568) et en une substance que Braconnot a nommée sucre de gélatine, et qui est le glycocolle (page 566).

Chondrine. — Les cartilages des fausses côtes, soumises à une ébullition très-prolongée avec de l'eau, se dissolvent en formant une liqueur qui se prend en gelée par le refroidissement. Cette matière gélatineuse est la chondrine. Elle se distingue de la gélatine par la propriété que possède sa solution aqueuse de donner des précipités avec tous les acides, et avec un très-grand nombre de sels métalliques. L'alun y forme un précipité floconneux abondant.

Les substances que nous venons de décrire très-sommairement et d'autres qui font partie des humeurs et des tissus de l'économie animale, subissent dans l'organisme des transformations diverses. Elles tirent leur origine du règne végétal, qui seul peut élaborer des matières aussi complexes. Avec les aliments elles passent dans l'organisme des animaux qui les assimilent, et ce travail d'assimilation ne fait éprouver à ces matières azotées que des modifications peu profondes. Mais une fois fixées dans les tissus, elles n'y demeurent point indéfiniment, car tout change et se renouvelle incessamment dans l'économie. Devenues impropres à la vie, elles disparaissent à leur tour, emportées par ce grand mouvement d'oxydation qui fait de l'économie un foyer permanent de combus-

tion lente. Une partie notable de l'oxygène qui arrive dans les poumons, à chaque inspiration, pénètre dans le sang, et se convertit dans le système capillaire et dans l'intimité des tissus en gaz carbonique. Ce gaz qui revient au poumon dans le sang veineux, est exhalé dans chaque expiration. L'air expiré en renferme de 4 à 5 pour 100.

Le gaz carbonique emporte la plus grande partie du carbone qui entrait dans la composition des corps organiques brûlés, dans les phénomènes de la respiration. L'hydrogène de ces corps est éliminé sous forme d'eau. Mais que devient leur azote ? Chez l'homme et chez un grand nombre d'animaux supérieurs, l'azote est éliminé par l'urée que renferment les urines. Telle est, dans ses traits principaux, cette grande fonction de la respiration, source de la chaleur chez tous les animaux.

Mais comment s'accomplit cette oxydation lente, qui constitue l'essence des phénomènes de la respiration, ainsi que Lavoisier l'a démontré le premier. Les matières organiques propres à être oxydées sont-elles brûlées du premier coup, ou cette oxydation parcourt-elle des phases successives, de telle sorte qu'entre les produits complexes qui doivent disparaître et les derniers termes de leur oxydation, il existe un certain nombre de termes intermédiaires? Tout porte à penser que cette dernière opinion est la vraie. On a rencontré, en effet, dans les tissus et dans les humeurs de l'économie, un grand nombre de corps qui possèdent une composition plus ou moins complexe, et qui sont les produits, et comme les témoins, de ce travail de simplification successive, de *désassimilation*, comme on dit.

Il ne faudrait pas croire, d'un autre côté, que toutes les réactions chimiques qui se passent dans l'économie sont des phénomènes d'oxydation. Avant de s'oxyder définitivement et d'être rejetées de l'économie, les matières organiques ingérées ou celles qui font partie de nos tissus et de nos humeurs, peuvent subir des transformations diverses, quelquefois même des complications moléculaires. On connaît à cet égard la célèbre expérience du docteur Ure, qui ayant ingéré de l'acide benzoïque a retrouvé dans ses urines de l'acide hippurique. L'analyse a signalé dans l'économie la présence d'une foule de matières organiques plus ou moins complexes, à composition définie, azotées ou non azotées, et qui sont produits de ces réactions variées. De telles réactions s'accom-

plissent et dans le sang et dans les tissus, principalement dans les organes glandulaires, tels que le foie. Dans l'impossibilité où nous sommes de décrire tous *ces produits de désassimilation*, nous nous bornons à mentionner brièvement les plus importants.

LÉCITHINE.



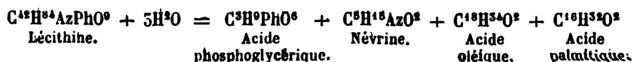
$C^{42}H^{84}AzPhO^{9}$

M. Gobley a donné ce nom à une matière grasse, phosphorée, autrefois signalée dans le cerveau par Vauquelin. Elle existe dans le cerveau et dans les nerfs. Ce corps ou un corps très-voisin de lui a été décrit récemment par M. Liebreich, sous le nom de *protagon*.

M. Gobley a retiré la lécithine du jaune d'œuf. Pour cela on épuise des jaunes d'œuf par un mélange d'alcool et d'éther. On ajoute à la solution alcoolique et éthérée une solution alcoolique de chlorure de cadmium : il se forme un précipité blanc floconneux qu'on purifie par des lavages à l'alcool et à l'éther. Ce précipité est une combinaison de chlorure de cadmium et de chlorhydrate de lécithine. On le délaye dans l'éther et on le décompose par l'hydrogène sulfuré : il se précipite du sulfure de cadmium, et du chlorhydrate de lécithine reste en dissolution et peut être obtenu par évaporation, sous forme d'une masse analogue à la cire. La solution alcoolique de ce chlorhydrate étant décomposée par l'oxyde d'argent, la lécithine est mise en liberté et reste, après l'évaporation, sous forme d'une masse homogène translucide. On peut aussi précipiter la lécithine par le chlorure de platine, au lieu de chlorure de cadmium. (Strecker.)

La lécithine est très-altérable ainsi que toutes ses combinaisons. Elle se décompose rapidement lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique du chlorhydrate avec de l'eau de baryte : il se précipite de l'oléate et du palmitate de baryum, il se forme du phosphoglycérate de baryum et il reste en dissolution une base organique qui a été désignée sous le nom de *névrine*. (Liebreich.)

M. Strecker représente ce dédoublement intéressant par l'équation suivante :



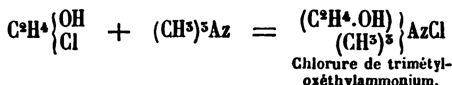
$$\underset{\text{Lécithine.}}{C^{42}H^{84}AzPhO^{9}} + 3H^{2}O = \underset{\text{Acide phosphoglycérique.}}{C^{3}H^{9}PhO^{6}} + \underset{\text{Névrine.}}{C^{5}H^{15}AzO^{2}} + \underset{\text{Acide oléique.}}{C^{18}H^{34}O^{2}} + \underset{\text{Acide palmitique.}}{C^{16}H^{32}O^{2}}$$

La névrine est une base oxygénée dont la constitution est connue. C'est l'hydrate de triméthyl-oxéthylammonium.



$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4.OH' \\ (CH^3)^3\end{matrix}\right\} Az.OH$$

Le chlorure de cette base ammoniée se forme, par synthèse, lorsqu'on fait réagir le glycol chlorhydrique sur la triméthylamine. (A. Wurtz.)



$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH \\ Cl\end{matrix}\right. + (CH^3)^3Az = \left.\begin{matrix}(C^2H^4.OH) \\ (CH^3)^3\end{matrix}\right\} AzCl$$

Chlorure de trimétyl-oxéthylammonium.

La névrine est identique avec une base que M. Strecker avait retirée de la bile et désignée sous le nom de *choline*.

CHOLESTÉRINE.



$C^{26}H^{44}O$

Ce corps est très-répandu dans l'organisme. On le trouve dans la bile; il est l'élément principal de la plupart des calculs biliaires. On le rencontre, en outre, en petite quantité, dans le sérum du sang, dans le cerveau, dans le jaune d'œuf, dans le pus, dans le liquide des hydrocèles, etc.

Sa solubilité dans l'alcool et surtout dans l'éther, et la facilité avec laquelle il cristallise de ses solutions permettent de l'isoler facilement. La cholestérine se dépose ordinairement en lames rhomboïdales minces et brillantes. Elle fond à 145° et peut être sublimée, à l'abri du contact de l'air, à 360°.

La cholestérine peut former avec les acides des combinaisons neutres, analogues aux éthers : elle paraît donc jouer le rôle d'un alcool monoatomique.

Les principaux éléments organiques de la bile sont deux acides complexes, tous deux azotés et dont l'un renferme, en outre, du soufre : ce sont les acides glycocholique et taurocholique. Ces acides ne sont pas contenus dans la bile de tous les animaux. On les

urtout retirés de la bile de bœuf. Ils entrent aussi dans la com-
ition de la bile humaine.

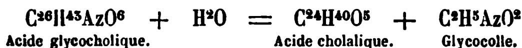
ACIDE GLYCOCHOLIQUE.


$C^{26}H^{43}AzO^{6}$

l est contenu dans la bile sous forme de glycocholate de sodium. peut obtenir ce sel à l'état cristallisé avec la bile de bœuf. Pour a, on décolore cette dernière avec le charbon animal, on filtre, évapore le liquide et, après avoir desséché parfaitement le ré- u, on le fait dissoudre dans l'alcool absolu ; on introduit la so- ion dans un flacon et l'on ajoute, avec précaution, de l'éther, de nière à former deux couches. Celles-ci se mêlent lentement et glycocholate de sodium se dépose en cristaux. (Plattner.)

a solution de ce sel additionnée d'acide sulfurique étendu se uble et laisse bientôt déposer l'acide glycocholique sous forme iguilles fines.

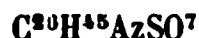
Cet acide est peu soluble dans l'eau et dans l'éther. Il se dissout ıs l'alcool. Il exerce le pouvoir rotatoire à droite. (Hoppe-Seyler.) ıs l'influence de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide *lalique* et en glycocolle (page 566). (Strecker.)


$$C^{26}H^{43}AzO^{6} + H^{2}O = C^{24}H^{40}O^{5} + C^{2}H^{5}AzO^{2}$$
Acide glycocholique. — Acide cholalique. — Glycocolle.

Acide cholalique. — Il existe à l'état amorphe et à l'état cris- lisé. Il se dépose de sa solution éthérée en prismes à 4 pans ter- nés en biseaux et renfermant 2 molécules d'eau de cristallisa- n. Par une longue ébullition avec les acides, il se convertit en corps résineux que Berzelius a nommé *dyslysine*.


$$C^{24}H^{40}O^{5} = C^{24}H^{36}O^{3} + 2H^{2}O$$
Dyslysine.

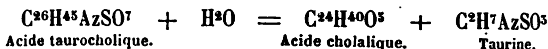
ACIDE TAUROCHOLIQUE.


$C^{26}H^{45}AzSO^{7}$

Cet acide reste en dissolution, à l'état de sel de sodium, dans la ıtion éthérée qui a laissé déposer du glycocholate de sodium. On

ne l'a pas encore obtenu à l'état cristallisé. Il exerce le pouvoir rotatoire à droite.

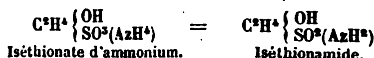
Soumis à l'ébullition avec des acides étendus ou avec des alcalis, il se dédouble en acide cholalique et en taurine. (Strecker.)



$$C^{26}H^{45}AzSO^{7} + H^{2}O = C^{24}H^{40}O^{5} + C^{2}H^{7}AzSO^{3}$$

Acide taurocholique. Acide cholalique. Taurine.

La *taurine*, découverte par Léopold Gmelin, est un corps neutre, qui cristallise en magnifiques prismes à 4 ou 6 pans, terminés par des pyramides à 4 faces. Elle se dissout dans 15 parties d'eau froide. M. Strecker a formé artificiellement un isomère de la taurine, l'iséthionamide, en chauffant l'iséthioniate d'ammonium.

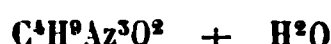


$$C^{2}H^{4}\begin{cases}OH\\SO^{3}(AzH^{4})\end{cases} = C^{2}H^{4}\begin{cases}OH\\SO^{2}(AzH^{2})\end{cases}$$

Iséthionate d'ammonium. Iséthionamide.

L'acide iséthionique est isomérique avec l'acide éthylsulfurique (page 500).

CRÉATINE.



$$C^{4}H^{9}Az^{3}O^{2} + H^{2}O$$

Ce corps a été découvert par M. Chevreul dans le bouillon. Il existe tout formé dans les muscles et passe dans l'extrait de viande. Pour le préparer on traite la solution de cet extrait par le sous-acétate de plomb, on filtre, on débarrasse la liqueur de l'excès de plomb, par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à cristallisation. On sépare les cristaux de l'eau-mère, on ajoute à celle-ci de l'alcool, qui détermine la précipitation d'une nouvelle quantité de créatine. (Neubauer.)

La créatine cristallise en prismes clinorhombiques, incolores, brillants, qui renferment une molécule d'eau. A 100° ils la perdent et deviennent opaques.

Sous l'influence des acides ou par une longue ébullition avec de l'eau, la créatine se convertit en *créatinine*.

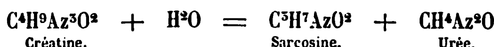


$$C^{4}H^{9}Az^{3}O^{2} = C^{4}H^{7}Az^{3}O + H^{2}O$$

Créatine. Créatinine.

Lorsqu'on fait bouillir la créatine avec de l'eau de baryte, elle se convertit en sarcosine en même temps qu'il se dégage de l'am-

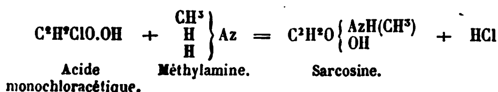
moniaque et qu'il se sépare du carbonate de baryum. On admet que le gaz carbonique et l'ammoniaque se produisent, dans cette circonstance, aux dépens de l'urée, formée directement par le dédoublement de la créatine.



$$C^4H^9Az^3O^2 + H^2O = C^3H^7AzO^2 + CH^4Az^2O$$

Créatine. Sarcosine. Urée.

La sarcosine est le méthylglycocolle. Elle est isomérique avec la lactamide et l'alanine (page 567). On l'a obtenue artificiellement en traitant l'acide monochloracétique par la méthylamine. (Volhard.)



$$C^2H^2ClO.OH + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = C^2H^2O\left\{\begin{matrix}AzH(CH^3)\\OH\end{matrix}\right. + HCl$$

Acide monochloracétique. Méthylamine. Sarcosine.

M. Volhard a réalisé la synthèse de la créatine en faisant réagir la cyanamide sur la sarcosine. La cyanamide $CAzAzH^2$ représente du cyanate d'ammonium moins de l'eau.



$$CAz^2H^2 + C^3H^7AzO^2 = C^4H^9Az^3O^2$$

Cyanamide. Sarcosine. Créatine.

CRÉATININE.



$C^4H^7Az^3O$

Ce corps existe dans le tissu musculaire indépendamment de la créatine. On peut le précipiter des eaux-mères d'où celle-ci s'est déposée, en y ajoutant une solution alcoolique de chlorure de zinc, avec lequel la créatinine forme une combinaison cristalline.

La créatinine cristallise en prismes clinorhombiques. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool que la créatine. Elle est douée de propriétés basiques et forme avec l'acide chlorhydrique un composé cristallisable.

La créatine et la créatinine ont été rencontrées non-seulement dans les muscles, mais encore, en petite quantité, dans le cerveau, dans le sang, dans l'urine.

Parmi les produits de désassimilation, nous citerons encore :

La *leucine* $C^6H^{13}AzO^2$, qui appartient à la série homologue du gly-

cocolle (p. 568), et qu'on a rencontrée dans un grand nombre d'organes, surtout dans le pancréas, les glandes salivaires, la rate, le foie.

La *tyrosine* $C^9H^{11}AzO^3$, corps cristallisable en aiguilles fines, qu'on a extrait du pancréas et de la rate.

On sait d'ailleurs que la leucine et la tyrosine ont été obtenues directement par l'action des alcalis sur les matières azotées complexes (p. 571).

L'*acide hippurique* $C^9H^9AzO^3$, dont nous avons indiqué l'origine (p. 644).

L'*acide urique* $C^5H^4Az^4O^3$, qui existe en petite quantité dans l'urine humaine, et qui constitue, en grande partie, l'urine des oiseaux et des reptiles (page 582).

L'*allantoïne* $C^4H^6Az^4O^3$, produit d'oxydation de l'acide urique, que Vauquelin et Buniva ont extrait autrefois des eaux de l'amnios de la vache et qu'on a aussi rencontré dans l'urine des jeunes veaux (page 586).

Divers autres produits se rattachent à l'acide urique. Ce sont :

La *xanthine* $C^5H^4Az^4O^2$, matière jaune que Proust a découverte dans certains calculs rares (calculs xanthiques) et qu'on rencontre aussi en petite quantité dans les muscles, dans le pancréas, dans le foie, dans l'urine.

L'*hypoxanthine* ou *sarcine* $C^5H^4Az^4O$, corps blanc amorphe que Scherer a retiré de la rate et dont M. Strecker a signalé l'existence dans le tissu musculaire. L'hypoxanthine forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisable. Elle offre des rapports de composition intéressants avec la xanthine et l'acide urique.

Acide urique,	$C^5H^4Az^4O^3$
Xanthine,	$C^5H^4Az^4O^2$
Hypoxanthine,	$C^5H^4Az^4O$

Lorsqu'on fait bouillir l'hypoxanthine avec l'acide azotique, elle se convertit en un corps nitrogéné. Sous l'influence des agents réducteurs, tels que le sulfate ferreux, ce corps nitrogéné se convertit en *guanine* $C^5H^5Az^5O$. Ce dernier corps a été d'abord retiré du guano. On l'a rencontré dans le tissu du pancréas.

TABLE DES MATIÈRES

39

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH,



